Ueber

die Gründe des verschiedenartigen Verhaltens analoger Dimethylglyoxim-haltiger Verbindungen der zweiwertigen Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Hanna Heilborn

aus Berlin-Charlottenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1931

Tag der Promotion: 15. Februar 1932.

Druck von Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstraße 44.

180

Referenten: Prof. Dr. Schlenk.
Prof. Dr. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

	Seite
A. Allgemeiner Teil	5
I. Historische Uebersicht	5
II. Eigene Untersuchungen	13
1. Kobaltverbindungen	13
2. Nickelverbindungen	21
3. Kupferverbindungen	28
4. Versuche mit Nickelchlormethylglyoxim	28
B. Experimenteller Teil	30
1. Kobaltverbindungen	30
a) Versuche zur Herstellung der dem grünen $\left[\begin{matrix}Cl\\DH_2CoH_2D\\Cl\end{matrix}\right]$ entsprechenden Base	30
b) Das dem grünen $\left[\begin{matrix}Cl\\DH_2CoH_2D\\Cl\end{matrix}\right]$ isomeren rote $(DH_2CoH_2D)Cl_2$	33
c) Verhalten der Feigl'schen Salze gegen Aethylendiamin	36
2. Nickelverbindungen	38
a) Die blaugraue Verbindung $(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2$	39
b) Die grüne Verbindung $(DH_2NiSO_4)(H_2O)_2$	41
c) Die grünen Verbindungen des $Ni(DH)_2$ mit Oxalsäure	42
d) Die Verbindung $DH_2Ni(H_2PO_4)_2$	44
e) Die NH_3-Anlagerungsprodukte an die beschriebenen Ni-Verbindungen	46
3. Kupferverbindungen	48
a) Die Verbindung DH_2CuSO_4	48
b) DHCuHD und Phosphorsäure	49
4. Verbindungen des Chlormethylglyoxims mit Nickel	50
C. Zusammenfassung	54
Literaturverzeichnis	59

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0035

A. Allgemeiner Teil.

I. Historische Uebersicht.

Die vorliegende Arbeit ist die dritte (1) in einer Untersuchungsreihe, deren Zweck es war festzustellen, aus welchem Grunde das Nickel in der Reihe der zweiwertigen Ionen $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ dem Diacetyldioxim*) gegenüber eine Sonderstellung einnimmt.

L. Tschugaeff (2), der Entdecker des analytisch so wichtigen Nickeldiacetyldioxims $Ni(DH)_2$, konnte zwar eine ganze Reihe von Ni-Verbindungen mit verschieden substituierten α-Diketon-Dioximen herstellen; es gelang ihm aber in keinem Fall, eine analoge Verbindung des zweiwertigen Kobalts aufzufinden. Das zweiwertige Kupfer bildet zwar wieder entsprechende Verbindungen; ihre Eigenschaften sind aber insofern deutlich von den analogen Ni-Verbindungen verschieden, als die Cu-Verbindungen bedeutend weniger stabil sind als die Ni-Verbindungen und sich außerdem in allen Lösungsmitteln sehr viel leichter lösen.

Die erste Angabe über ein Co^{II}-Derivat eines Diketon-Dioxims stammt von G. Ponzio (3), der durch Auflösen von metallischem Kobalt in einer warmen wässerigen Lösung von Diacetyldioxim die dem $Ni(DH)_2$ entsprechende Co^{II}-Verbindung erhalten zu haben glaubt. Da aber die Analysen seiner Substanzen nicht gut auf die

---

*) Im Folgenden wird wie üblich

$H_3C = NOH$ mit DH_2
|
$H_3C = NOH$

$H_3C = NO$ mit DH und
|
$H_3C = NOH$

$H_3C = NO$
|
$H_3C = NO$ mit D abgekürzt.

berechnete Zusammensetzung stimmen, blieb die Frage nach der Existenz von Verbindungen des Co^{II} mit Dioximen weiterhin ungeklärt. Dagegen konnte aber Ponzio in einer Reihe von Arbeiten über die Dioxime, die in der Gaz. chim. Ital. seit dem Jahre 1921 erschienen sind, eine große Anzahl von Nickelverbindungen mit den verschiedensten α-Diketon-Dioximen herstellen. Im übrigen beschäftigen sich aber die Arbeiten von Ponzio und seinen Mitarbeitern vorwiegend mit der Konstitution und Konfiguration der Dioxime und beziehen sich nur in zweiter Linie auf Natur und Eigenschaften der Metallverbindungen dieser Stoffe.

Die erste eingehende Arbeit über die Dioxim-Verbindungen des Co^{II} stammt von F. Feigl und H. Rubinstein (4). Diesen Autoren gelang es zwar auch nicht, eine dem $Ni(DH)_2$ entsprechende Verbindung des Co^{II} zu erhalten; sie konnten aber eine Reihe von DH_2-haltigen Verbindungen dieses Metalls herstellen. So erhielten sie aus alkoholischer oder acetoniger Lösung von wasserhaltigem $CoCl_2$ und DH_2 eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung

$$(DH_2CoH_2D)Cl_2$$

und daraus durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von Brom- oder Jodwasserstoff das analoge Bromid und Jodid; außerdem auch ein Perbromid und ein Perjodid. Sie schreiben diesen Verbindungen die Konstitution

$$(DH_2CoH_2D)(Hal)_2$$

zu, mit koordinativ vierwertigem Kobalt und ionogen gebundenem Halogen; einesteils darum, weil diese Substanzen in alkoholischer Lösung mit alkoholischem $AgNO_3$ sofort alles Halogen fallen lassen, andererseits deswegen, weil aus ihnen mit Wasser eine braune Lösung entsteht, deren Farbe beim Zugeben von starken Säuren wieder nach grün umschlägt. In der wässerigen Lösung vermuten sie die Verbindung

$$(DH_2CoH_2D)\begin{matrix}OH\\Cl,\end{matrix}$$

die aus dem Chlorid durch Hydrolyse entsteht. Eine analoge Verbindung konnten sie in kristallisierter Form aus dem Bromid durch Kochen mit Wasser erhalten; beim Behandeln mit HBr geht diese

Substanz wieder in die ursprüngliche Verbindung über. Weiterhin erhielten sie durch Behandeln des Bromids mit conc. Ammoniak ein gelbes kristallisiertes Produkt von der Zusammensetzung: $Co(DH_2)_2, NH_3, H_2O, OH, Br$. Da aus der Lösung dieser Substanz durch Zusatz von Säuren die ursprüngliche Verbindung nicht mehr zurückgebildet wird, schreiben sie ihr die Konstitution

$$\begin{bmatrix} NH_3 \\ DH_2CoH_2D \\ H_2O \end{bmatrix} \begin{matrix} OH \\ \\ Br \end{matrix}$$

mit koordinativ sechswertigem Kobalt zu. Außerdem erhielten die Autoren eine zweite, ebenfalls gelbe kristallisierte Verbindung von der Konstitution

$$\begin{bmatrix} NH_3 \\ DH_2CoH_2D \\ NH_3 \end{bmatrix} \begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix}$$

aus $[CoCl_2(NH_3)_2]$ und DH_2 in acetoniger Lösung. Dagegen führten die Versuche, durch Behandeln von $Co(OH)_2$ mit DH_2 zu der diesen Verbindungen entsprechenden Base zu gelangen, zu keinem eindeutigen Ergebnis.

In der ersten jener vorerwähnten Arbeiten, zu deren Reihe die hier vorliegende gehört, versuchten F. Paneth und E. Thilo (1) dem Feigl'schen Chlorid analoge Verbindungen des Ni und Cu herzustellen. Sie erhielten dabei zunächst aus dem roten $Ni(DH)_2$ durch Ueberleiten von gasförmigem trockenem HCl eine gegen Wasser sehr empfindliche blaue Substanz, die der grünen Feigl-schen Kobaltverbindung vollkommen analog zusammengesetzt ist. Die Eigenschaften dieser Ni-Verbindung weichen aber sehr stark von denen der Kobalt-Verbindung ab. So wird die Ni-Verbindung zunächst an feuchter Luft oder durch Wasser sofort in die Komponenten ($Ni(DH_2)_2Cl_2 \longrightarrow Ni(DH)_2 + 2\,HCl$ gespalten. Bei der Elektrolyse in acetoniger Lösung scheidet sich an der Kathode $Ni(DH)_2$ neben Wasserstoff ab, und schließlich entstehen beim Kochen in Aceton freies DH_2 und eine grüne Verbindung nach der Gleichung:

$$(DH_2NiH_2D)Cl_2 \longrightarrow (DH_2NiOH_2)Cl_2 + DH_2,$$

wobei gleichzeitig ein DH_2 durch Wasser ersetzt wird.

In beiden Verbindungen wird das Ni als koordinativ vierwertig angenommen. Beim blauen Salz kann die Elektrolyse als Beweis dieser Annahme gelten. Bei der grünen Verbindung spricht die Tatsache dafür, daß das Wasser erst im Vacuum über P_2O_5 bei einer Temperatur über 100° abgegeben wird; die Autoren schließen daraus, daß diese Verbindung das H_2O im Komplex gebunden enthält und darin zwei Koordinationsstellen besetzt. Durch Entwässerung der grünen Verbindung entsteht ein gelbgrünes Pulver von der Zusammensetzung DH_2NiCl_2, in dem das Ni keine größere Koordinationszahl als vier — evtl. aber zwei — haben kann. Ein weiterer Beweis für die koordinative Vierzähligkeit des Ni in seinen DH_2-Verbindungen ist das Verhalten der drei Substanzen gegen Ammoniak, das grundsätzlich von dem Verhalten der entsprechenden Co-Verbindungen Feigls verschieden ist. Das blaue Ni-Chlorid reagiert nämlich mit NH_3 nach der Gleichung:

$$(DH_2NiH_2D)Cl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow DHNiHD + 2\,NH_4Cl.$$

Es bildet sich also neben Ammonchlorid das freie Nickeldimethylglyoxim zurück. Eine Substitution oder Anlagerung und damit Erhöhung der Koordinationszahl des Ni findet nicht statt; das Ni bleibt koordinativ vierwertig. Ein analoges Resultat ergibt das Verhalten der beiden grünen Substanzen gegen NH_3:

$$(DH_2NiH_2O)Cl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow H_2O + 2\,NH_4Cl + DNi\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}$$

und

$$DH_2NiCl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow 2\,NH_4Cl + DNi\begin{matrix}NH_3.\\NH_3\end{matrix}$$

Es bildet sich neben Ammonchlorid (und Wasser) stets ein Derivat des $Ni(DH)_2$, in dem ein DH_2 durch 2 Moleküle NH_3 ersetzt ist, also eine Verbindung, in der das Ni sicherlich koordinativ vierwertig ist. Die koordinative Vierzähligkeit des Ni bleibt auch erhalten, wenn man das karminrote NH_3-Derivat des $Ni(DH)_2$ in kochendes Wasser einträgt; dabei wird nämlich nur das NH_3 durch H_2O ersetzt, unter Bildung einer Verbindung von der Konstitution

$$DNi\begin{matrix}H_2O\\H_2O,\end{matrix}$$

in der wiederum das Ni nur die Koordinationszahl vier haben kann. Während also eine dem Feigl'schen Chlorid analog zusammengesetzte Verbindung des Nickels — wenn auch mit wesentlich anderen Eigenschaften — existiert, war es F. Paneth und E. Thilo nicht möglich, eine analoge Verbindung des Kupfers zu erhalten. Beim Behandeln des von Tschugaeff beschriebenen $Cu(DH)_2$ mit gasförmigem HCl spielt sich nämlich die Reaktion

$$DHCuHD + 2\,HCl = DH_2CuCl_2 + DH_2$$

ab; es entsteht eine Verbindung mit nur einem Molekül DH_2 im Komplex, in der die Koordinationszahl des Kupfers entweder zwei oder vier sein kann. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten war nicht zu treffen, zumal die Substanz mit NH_3 keine DH_2-haltigen Derivate liefert, sondern in Kupfertetrammin und freies DH_2 zerlegt wird. Ein salzartiges Derivat des $Cu(DH)_2$ mit zwei Molekülen DH_2 im Komplex konnten die genannten Autoren auf keine Weise erhalten.

Aehnliche Verbindungen des Ni und Cu erhielt G. Ponzio (5),

nämlich das grüne $\left[\begin{array}{l} H_3C—C = NOH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ HO—C = NOH \end{array}\right]_2 NiCl_2$

und das entsprechende ebenfalls grün gefärbte Sulfat; ferner eine Kupferverbindung von der Zusammensetzung

$$\left[\begin{array}{l} H_3C—C = NOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ HO—C = NOH \end{array}\right] CuCl_2.$$

Außerdem hat dieser Autor (6) auch noch eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$\left[\begin{array}{l} HO—C = NOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ HO—C = NOH \end{array}\right]_2 NiCl_2$$

dargestellt.

Auch Ponzio beschreibt keine salzartige Verbindung des Kupfers mit mehr als einem Molekül Dioxim im Komplex. Uebrigens bezeichnet Ponzio diese Verbindungen als Anlagerungsverbindun-

gen, ohne sich über ihre Konstitution und die Koordinationszahl der Metallatome näher zu äußern.

I. V. Dubsky und Fr. Brychta (7) haben die Versuche von Feigl und Rubinstein einerseits und die von Paneth und Thilo andererseits teilweise nachgeprüft und bestätigt. Diese Autoren erhielten außerdem auch noch folgende Verbindungen:

$(DH)_2NiBr_2$	dunkelgrün
$DH_2Ni(H_2O)_2Cl_2$	hell smaragdgrün
DH_2NiBr_2	smaragdgrün
DH_2NiJ_2	schwarz.

Der wasserhaltigen $Ni(DH)_2$Verbindung schreiben die Autoren die Konstitution

$$\left[DH_2Ni \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right] \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}$$

mit koordinativ vierwertigem Ni zu. Ein in diese Reihe gehörendes Nitrat oder Sulfat konnten sie ebensowenig erhalten wie wasserhaltige Derivate des DH_2CuCl_2. Dagegen erhielten sie ein dem Feigl'schen Chlorid entsprechendes grau-grünes Hydrat von der Zusammensetzung $(DH_2)_2CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (für das sie keine Konstitution angeben) und eine schwarz-braune Verbindung $(DH_2CoHD)Cl$. Aus Kobaltchlorid mit DH_2 und Aethylendiamin bekamen sie gelbe Verbindungen nicht definierter Zusammensetzung.

Im Jahre 1927 veröffentlichten W. Hieber und F. Leutert (8) zwei ausführliche Arbeiten über das Verhalten der Halogenide von Co, Ni und Cu gegen Aldoxime und Ketoxime. Sie stellten zunächst fest, daß die Additionsfähigkeit der Aldo-Monoxime in der gleichen Weise wie es Paneth und Thilo für die Dioxime gezeigt haben, in der Reihe Co → Ni → Cu abnimmt, und zwar derart, daß das zweiwertige Co und Ni vier, das Cu aber nur zwei Mol Aldo-Monoxim anlagert. Bei Keto-Monoximen finden die Autoren nie mehr als zwei Moleküle im Komplex.

Aus der Tatsache, daß die Lösungen der Additions-Produkte von Aldo-Monoximen in Aceton oder Chloroform den elektrischen Strom fast garnicht leiten, schließen sie, daß diesen Substanzen die Konstitution

$$\left[\begin{matrix} X \\ X \end{matrix} \; Me \left(\begin{matrix} \cdots N = CHR \\ | \\ OH \end{matrix} \right)_{2 \text{ oder } 4} \right]$$

zukommt, daß also das Ni und Co in diesen Verbindungen die Koordinationszahl sechs, das Cu die Koordinationszahl vier hat. In diesem Zusammenhang erwähnen dann die Autoren, daß ihrer Meinung nach auch dem Feigl'schen grünen Kobalt-DH_2-Chlorid und dem blauen Ni-DH_2-Chlorid von Paneth und Thilo analoge Konstitution mit der Koordinationszahl sechs zukommen dürfte. Sie stützen ihre Annahme durch die Tatsache, daß eine Lösung des grünen Feigl-Chlorids in Aceton den elektrischen Strom nicht leitet, also kein ionogen gebundenes Chlor enthält. Daß das blaue Ni-Salz von Paneth und Thilo in acetoniger Lösung den Strom unter kathodischer Abscheidung von $Ni(DH)_2$ transportiert, führen sie auf die große Bildungstendenz dieser Verbindung zurück. — Auf diesen für die vorliegende Arbeit wichtigen Punkt wird weiter unten zurückzukommen sein.

Die letzte bisherige Arbeit, die zu der speziellen hier aufgeworfenen Frage Stellung nimmt, wie das unterschiedliche Verhalten von $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ gegenüber dem Diacetyldioxim zu erklären ist, ist die von Thilo und Friedrich (1). In dieser Arbeit wurde u. a. das Verhalten von $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ gegen den O-Monomethyläther $D\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$ *) des Diacetyldioxims untersucht. Aus diesen Halogeniden entstehen in geeigneten Lösungsmitteln die folgenden Verbindungen:

$$\left[\begin{matrix} H & H \\ D & Ni & D \\ CH_3 & H_3C \end{matrix}\right] Cl_2 \text{ grün,} \qquad \left[\begin{matrix} H & H \\ D & Co & D \\ CH_3 & H_3C \end{matrix}\right] Cl_2 \text{ rot,}$$

$$\left[\begin{matrix} H & Cl & H \\ D & Co & D \\ CH_3 & Cl & H_3C \end{matrix}\right] \text{grün und} \qquad \left[\begin{matrix} H & Cl \\ D & Cu \\ CH_3 & Cl \end{matrix}\right] \text{grün.}$$

*) Der O-Monomethyläther $\begin{matrix} H_3C{-}C = NOCH_3 \\ | \\ H_3C{-}C = NOH \end{matrix}$ wird im Folgenden mit $D\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$ abgekürzt.

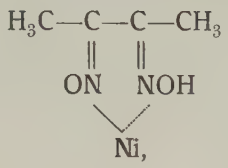
Der für die vorliegende Untersuchung wichtigste Punkt der Arbeit von Thilo und Friedrich ist die Existenz der beiden isomeren Kobaltverbindungen. Thilo und Friedrich schreiben diesen beiden Substanzen die oben angegebenen Strukturen zu. In der roten ist das Co koordinativ vierwertig, in der grünen sechswertig: denn die instabile rote Substanz, die sehr leicht in das stabile grüne Isomere übergeht und dann nicht mehr aus der grünen Lösung zurückzugewinnen ist, läßt mit $AgNO_3$ in acetoniger oder alkoholischer Lösung sofort alles Chlor fallen, während die grüne erst beim Kochen und in der Kälte nach langer Zeit das gesamte Halogen abgibt. Da die grüne Ni-Verbindung der roten Co-Verbindung in allen Beziehungen beinahe vollkommen gleich ist, schreiben die Autoren auch der Ni-Verbindung eine Konstitution mit koordinativ vierwertigem Ni zu. Dadurch tritt diese Substanz übrigens in Parallele zu der blauen von Paneth und Thilo beschriebenen Verbindung $(DH_2NiH_2D)Cl_2$, in der ja auch das Ni als koordinativ vierwertig angenommen wird. Einige Schwierigkeiten bereitet den Autoren die Unterbringung des Feigl'schen Co-Chlorides, das in mancher Beziehung, speziell in der fast identischen Farbe, große Aehnlichkeit mit der grünen Monoäther-Verbindung des Co zeigt. Trotzdem schließen sich die Autoren der von Feigl vorgeschlagenen Formulierung mit koordinativ vierwertigem Kobalt an, da die Feigl'sche Verbindung im Gegensatz zur grünen Monoäther-Verbindung mit Silbernitrat sofort alles Halogen fallen läßt. Wie sich weiter unten auf Grund neuer Versuche herausstellt, muß der Feigl'schen Substanz aber doch, in Uebereinstimmung mit der Annahme von Hieber und Leutert, eine Konstitution mit koordinativ sechswertigem Co zugeschrieben werden.

Die Kupferverbindung des Monoäthers ist wieder in voller Analogie zu der von Paneth und Thilo beschriebenen DH_2-Verbindung; auch mit dem Monoäther gibt Kupfer nur Verbindungen, die ein Mol Monoäther enthalten.

Diese Eigenschaft des Kupfers, salzartige Verbindungen mit nur einem Mol eines Dioxims zu geben, wird übrigens in einer neuen Arbeit von G. Ponzio (9) bestätigt, der mit folgenden Dioximen ganz analoge Verbindungen erhielt: Phenyl-Glyoxim, β-Phenyl-Methyl-Glyoxim, β-Methyl-p-Methoxy-Phenyl-Glyoxim und β-Methyl-Benzoyl-Glyoxim.

Zum Schluß dieser historischen Zusammenstellung seien noch folgende Publikationen erwähnt:

Erstens die Arbeiten von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern (10), die die Konstitution des $Ni(DH)_2$ endgültig zu



annehmen; zweitens die Arbeit von Hieber und Leutert (11), die sich mit der Abhängigkeit der Komplexbildungsfähigkeit von der Konfiguration der Oxime befaßt, schließlich die Arbeit von J. V. Dubsky und M. Kuraš (12), die das Verhalten von Amidoximen gegen Schwermetallsalze untersuchen.

Auf diese Arbeiten braucht aber in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen zu werden, da sie mit der hier gestellten Aufgabe nur indirekt zu tun haben.

II. Eigene Untersuchungen.

1. Kobaltverbindungen.

Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die Beobachtung, daß aus der braunen wässerigen Lösung des Feigl'schen Chlorids, Bromids oder Jodids durch Ansäuern mit Schwefelsäure nicht nur — wie schon Feigl und Rubinstein (4) beobachteten — die Farbe der Lösung in grün umschlägt, sondern daß beim Zugeben eines größeren Ueberschusses von Schwefelsäure die grünen Halogenide als schwerlösliche, kristallisierte Substanzen wieder ausfallen, also entgegen der Erwartung kein Sulfat gebildet wird. Diese Tatsache ist mit der Annahme Feigls von der Konstitution seiner Verbindungen zu:

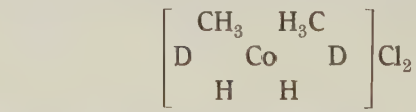
$$(DH_2CoH_2D)Cl_2$$

nicht vereinbar, denn es ist kein Grund einzusehen, warum ionogen gebundenes Chlor nicht durch den Schwefelsäurerest ersetzt wer-

den könnte. Außerdem zeigte sich noch, daß die Feigl'schen Halogenide von conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst werden, ohne daß auch nur Spuren von HCl-Gas entweichen. Erst nach sehr langem Stehen oder beim Kochen verfärbt sich die schwefelsaure Lösung nach rot unter Abscheidung von Kobaltsulfat. Durch diesen Versuch tritt das Feigl'sche Chlorid in vollkommene Analogie zu der von Thilo und Friedrich (1) beschriebenen grünen Kobaltverbindung des Diacetyldioxim-Monoäthers, dem die genannten Autoren die Konstitution

mit koordinativ sechswertigem Kobalt und komplex gebundenem Chlor zuschreiben. In Ergänzung zu den Angaben von Thilo und Friedrich zeigte sich überdies, daß die grüne Monoäther-Verbindung des Co, genau wie das Feigl'sche grüne Chlorid, in conc. Schwefelsäure unzersetzt löslich ist, was als weiterer Beweis für die von den Autoren vorgeschlagene Konstitution gelten kann.

Um eine eindeutige Entscheidung für die schon von Hieber und Leutert (8) vorgeschlagene Formulierung des grünen Feigl-Salzes mit koordinativ sechswertigem Co zu liefern, wurde nun zunächst versucht, ein DH_2-Analogon des roten von Thilo und Friedrich beschriebenen Isomeren der grünen Monoäther-Verbindung



darzustellen und dessen Eigenschaften zu untersuchen. Nach vielen zunächst vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, ein dieser roten Verbindung analoges Isomeres des Feigl'schen grünen Salzes auf einfache Weise herzustellen. Man erhält diese Substanz aus frisch geglühtem $CoCl_2$ und DH_2 im Ueberschuß, die jedes für sich in trockenem Aceton gelöst werden. Beim Zusammengießen bildet sich zunächst eine tiefrote Flüssigkeit*), aus der sich beim Ein-

*) Sehr ähnliche Lösungen erhält man aus dem frisch geglühten Bromid und Jodid des Co. Die festen Substanzen wurden aber bisher nicht isoliert.

dunsten im Vacuumexsikkator über P_2O_5 (neben den grünen Feigl-Kristallen, die zum größten Teil am Boden liegenbleiben), am Rand der Kristallisierschale eine rote eisblumenartig kristallisierte Substanz von der Zusammensetzung:

$$(DH_2CoH_2D)Cl_2$$

ausscheidet. In unreinem Zustand ist diese Verbindung sehr unbeständig und geht, besonders schnell an feuchter Luft oder beim Zugeben von kleinen Mengen Wasser vollständig in die grüne Feigl'sche Verbindung über. Ist die Substanz aber, wie im speziellen Teil näher beschrieben wird, gereinigt, so ist sie an trockener Luft vollkommen beständig. In ihren Eigenschaften entspricht sie durchaus der von Thilo und Friedrich beschriebenen roten Monoäther-Verbindung. So löst sie sich zunächst mit der blauen Farbe des $CoCl_2$ in Aceton. Diese Lösung wird beim Zugeben von DH_2 rot. Beim Stehen der blauen oder roten Lösung bilden sich langsam die grünen Kristalle des Feigl'schen Chlorids, wobei die Lösung grün wird. Ist man von reiner roter Substanz ausgegangen, so ist in der grünen Lösung über dem Feigl-Chlorid kein freies DH_2 mehr nachzuweisen, wohl aber in der frischen blauen Lösung der roten Verbindung. Dieser Befund wird am besten durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben:

$$\underset{\text{blaue Lösung}}{CoCl_2 + DH_2} \rightleftarrows \underset{\text{rote Lösung}}{(DH_2CoH_2D)Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{grüne Lösung und grüne Kristalle.}}{(DH_2CoH_2D)\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}}$$

Die Umwandlung der roten in die grüne Verbindung wird durch kleinste Mengen von Wasser so stark beschleunigt, daß die vollkommene Umwandlung in einigen Minuten zu erzielen ist. Dementsprechend ist auch aus feuchtem oder wasserhaltigem Ausgangsmaterial überhaupt keine rote Substanz zu erhalten.

Gegen conc. Schwefelsäure verhält sich die rote Verbindung vollkommen anders als die grüne. Sie gibt nämlich sofort sehr lebhaft HCl-Gas ab. Dabei entsteht zunächst eine rote Lösung, aus

der sich langsam Kobaltsulfat ausscheidet. Die Farbe der Lösung wird dabei hellrosa. Die Chlorwasserstoffentwicklung aus dieser Substanz ist sehr viel lebhafter als die aus reinem trockenem $CoCl_2$. Versuche, ein dem roten Chlorid entsprechendes Sulfat durch Behandeln der Substanz mit einer absolut ätherischen Lösung von Schwefelsäure herzustellen, schlugen fehl, da sich bei dieser Operation vorwiegend das grüne Chlorid neben wenig Kobaltsulfat bildet.

Nach diesem Befund muß man der roten Verbindung wohl sicher die Konstitution

$$(DH_2CoH_2D)\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

zuschreiben, analog wie der von Thilo und Friedrich beschriebenen roten Verbindung des $CoCl_2$ mit Monoäther. In Ergänzung zu den Beobachtungen von Thilo und Friedrich zeigte sich, daß auch die rote Monoäther-Verbindung mit conc. Schwefelsäure stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt, was nach A. Hantzsch und H. Carlsohn (13) ein besonders empfindliches Kriterium für das Vorliegen von „echten Salzen" ist und somit für die beiden roten Co-Verbindungen die ionogene Bindung des Halogens und weiterhin die Koordinationszahl vier des Co in diesen Substanzen beweist.

Da nun in der Reihe der Verbindungen des $CoCl_2$ mit DH_2 und dessen O-Monoäther das Feigl'sche Salz nur der grünen Monoäther-Verbindung von Thilo und Friedrich analog sein kann, muß dieser Substanz, wie schon Hieber und Leutert (8) annahmen, die Konstitution

$$\begin{matrix}Cl\\(DH_2CoH_2D)\\Cl\end{matrix}$$

zukommen. Dabei ist das Chlor als im Komplex gebunden und das Kobalt als koordinativ sechswertig anzusehen.

Mit dieser Voraussetzung wird nun auch das Verhalten der Feigl'schen Halogenide gegen Schwefelsäure klar. Das Chlor ist deswegen nicht durch den Schwefelsäurerest zu ersetzen, weil es im Komplex gebunden ist.

Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich außerdem verstehen, warum eine dem $Ni(DH)_2$ entsprechende Verbindung des Kobalts nicht existiert. In einer solchen Verbindung müßte ja das Kobalt koordinativ vierwertig sein, während die beschriebenen Versuche und die Angaben aus der Literatur jetzt eindeutig zeigen, daß vom Co nur koordinativ sechszählige Verbindungen stabil sind. Verbindungen mit koordinativ vierwertigem Kobalt treten nur intermediär als labile Zwischenprodukte auf.

Wie schon Thilo und Friedrich für die grüne Monoäther-Verbindung andeuteten, müßte auch die Feigl'sche Substanz in zwei Formen, mit dem komplex gebundenen Chlor in Cis- und Transstellung existieren. Die Tatsache, daß aus dem Feigl-Chlorid mit conc. Schwefelsäure die Salzsäure nicht ersetzt wird, ließ schon vermuten, daß dieser Substanz die Trans-Form zukommt.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde trotz der wenig ermunternden Beobachtung von G. Ponzio (3) einerseits und Feigl und Rubinstein (4) andererseits versucht, die dem Feigl-Chlorid entsprechende Base herzustellen. Wie im speziellen Teil beschrieben, entsteht durch Schütteln einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des Feigl-Salzes (genau wie bei dem von Thilo und Friedrich beschriebenen analogen Versuch bei der Monoäther-Verbindung), eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit. Beim Eindampfen dieser vom Silberchlorid getrennten Lösungen entsteht ein schwarzes oder dunkelbraunes lackartiges oder — aus der alkoholischen Lösung — pulverförmiges Produkt, dessen Analyse annähernd auf die Formel $Co(DH_2)_2(OH)_2$ stimmt. Sicherlich liegt in dieser Substanz keine einheitliche Verbindung vor. Offenbar enthält sie aber zum großen Teil die gesuchte Base, denn beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren bilden sich die Feigl'schen Halogenide zurück. Es gelingt aber nicht, irgend eine andere einbasische Säure oder gar zweibasische Säuren wie Schwefel- oder Oxalsäure in den Komplex einzuführen, was wieder für die Trans-Form des Feigl'schen Chlorides spricht.

Man könnte daran denken, daß die rote Verbindung vielleicht die Cisform des Feigl'schen Salzes sei. Dieser Annahme widersprechen aber die Eigenschaften der roten Verbindung, besonders ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. Es wäre nicht einzusehen, warum in dem Falle der Cis-Verbindung das komplex gebundene

Chlor so erheblich viel leichter durch Schwefelsäure auszutreiben ist als in der Trans-Verbindung; leichter sogar als aus dem wasserfreien $CoCl_2$.

Zum Beweis, daß die Feigl-Halogenide das Halogen in Transstellung enthalten, wurde ihr Verhalten gegen Aethylendiamin untersucht.

Ebensowenig wie Dubsky und Brychta (7) ein gut definiertes en-haltiges Derivat des Feigl'schen Chlorids erhalten konnten, gelang es durch Behandeln von Feigl-Chlorid in alkoholischer Lösung mit Aethylendiamin, eine einheitlich zusammengesetzte Substanz zu isolieren. Es bilden sich zwar beim Zugeben von Aethylendiamin gelblich-weiße Nadeln, die sich aber ohne erkennbaren äußeren Einfluß in eine amorphe, in allen normalen Lösungsmitteln unlösliche Substanz verwandeln.

Ein besseres Resultat ergab die Untersuchung des Bromides. Fügt man nämlich zu der alkoholischen Lösung des Feigl-Bromids zwei Mol oder mehr wasserfreies Aethylendiamin, so entstehen, genau wie primär beim Chlorid, gelblich-weiße Nadeln, nur mit dem Unterschied, daß diese Verbindung sehr viel stabiler ist als das Chlorid. Die isolierten Kristallnadeln haben die Zusammensetzung $Co_2(DH_2)_4(H_2O)_2$ en, OH, Br_3. Diese Verbindung entspricht durchaus dem von Feigl beschriebenen Einwirkungsprodukt von conc. Ammoniak auf das grüne Bromid, wobei die Reaktion

$$\begin{matrix} Br \\ (DH_2CoH_2D) \\ Br \end{matrix} + 2\,NH_4OH \rightarrow \left[\begin{matrix} NH_3 \\ DH_2CoH_2D \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} Br \\ \\ OH \end{matrix} + NH_4Br$$

vor sich geht. Nur sind hier je ein Ammoniakmolekül aus zwei Molekülen des Bromides durch ein Molekül en ersetzt, und außerdem wird aus zwei Molekülen nur ein Bromatom durch die Hydroxylgruppe vertreten. Dieser Verbindung ist also in Analogie zu dem Feigl'schen Ammoniakderivat die Konstitution

$$\left[\begin{matrix} DH_2 & DH_2 \\ H_2OCo\ en & CoH_2O \\ DH_2 & DH_2 \end{matrix}\right]\begin{matrix} Br_3 \\ \\ OH \end{matrix}$$

zuzuschreiben, wobei das en-Molekül in bekannter Weise als Brücke zwischen zwei Molekülen dient.

Eine Möglichkeit, das Verhalten der analogen Chlorverbindung zu deuten, bestände darin, das Amorphwerden der primär gebildeten Substanz rein schematisch auf eine Polymerisation nach dem folgenden Schema zurückzuführen:

$$\begin{matrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{matrix}\Big]\begin{matrix} en \\ \longrightarrow \\ H_2O \end{matrix}\Big[\begin{matrix} DH_2 & DH_2 \\ H_2OCo\ en & CoH_2O \\ DH_2 & DH_2 \end{matrix}\Big]\begin{matrix} Cl_3 \\ \longrightarrow \\ OH \end{matrix}\Big[\begin{matrix} DH_2 & DH_2 & DH_2 & \\ H_2OCo\ en & Co\ en & Co\ldots & H_2O \\ DH_2 & DH_2 & DH_2 & \end{matrix}\Big]\begin{matrix} OH_m \\ \\ Cl_n \end{matrix}$$

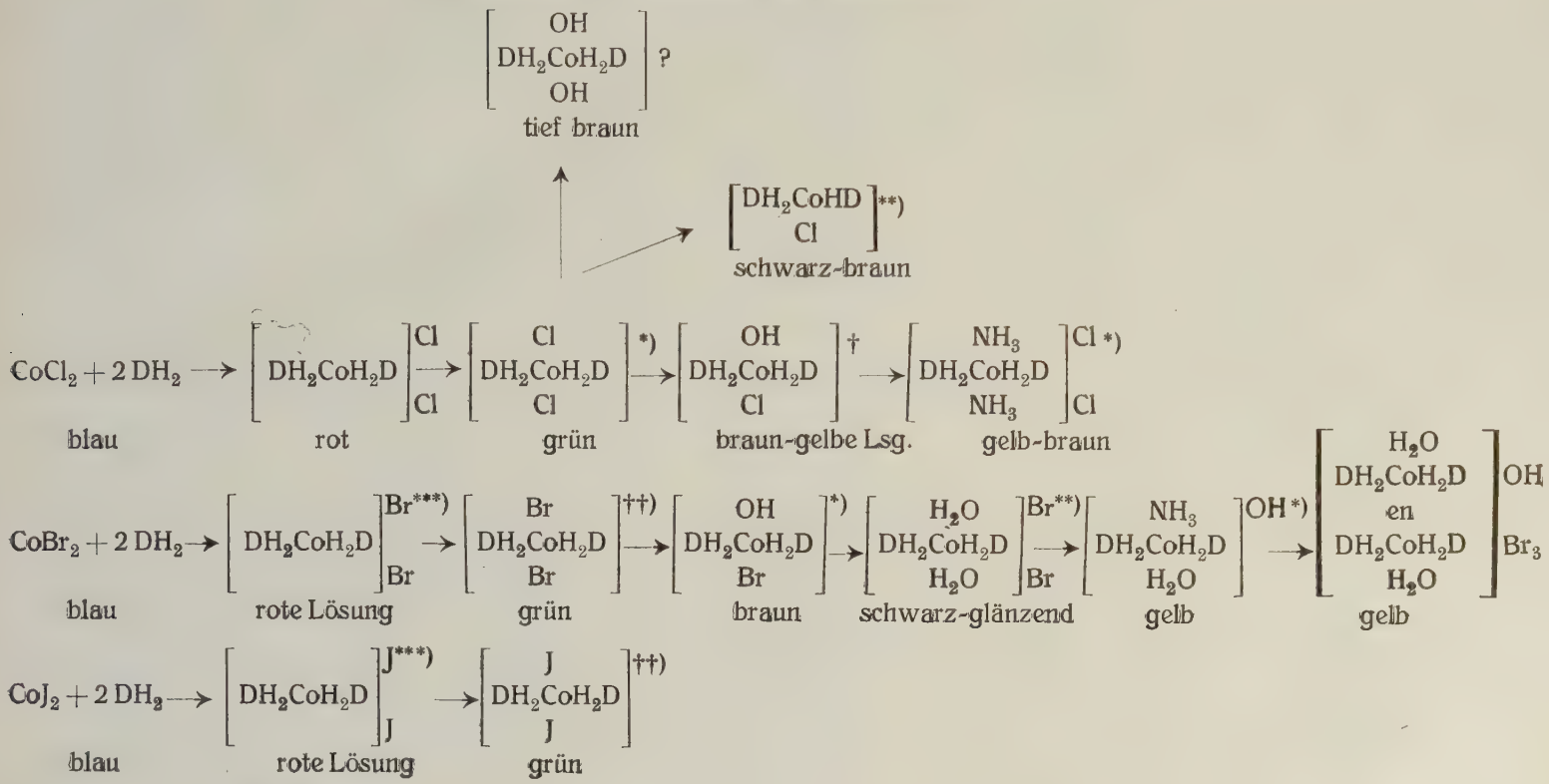
Obgleich aus dieser Hypothese keine endgültige Schlußfolgerung gezogen werden kann, ergibt sich aber aus der Existenz des Bromides ein weiterer Grund zu der Annahme, daß in den Feigl-Halogeniden die Halogenatome in Transstellung zueinander stehen. Würden sie in Cisstellung stehen, so wäre eine Verbindung zu erwarten, die dem von Feigl beschriebenen Ammoniakderivat

$$\Big[\begin{matrix} NH_3 \\ DH_2CoH_2D \\ NH_3 \end{matrix}\Big]\begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix}$$

mit zwei Mol NH_3 pro ein Atom Kobalt entspricht. Eine Verbindung mit einem Mol en auf ein Atom Co konnte aber nicht aufgefunden werden. Zusammenfassend folgt hier eine Tabelle der bisher bekannt gewordenen DH_2-haltigen Verbindungen des zweiwertigen Kobalts, in den im Vorhergehenden begründeten Konstitutionen.

Tabelle I.

Die bekannten DH_2-haltigen Co-Verbindungen.

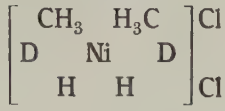


*) Feigl und Rubinstein: l. c.
**) Dubsky und Brychta: l. c.
***) Nur in Lösung beobachtet. Feigl und Rubinstein: l. c.

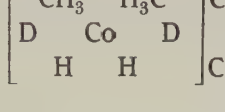
†) Bisher nur in Lösung beobachtet.
††) Von diesen beiden Verbindungen existieren auch das entsprechende Perbromid und Perjodid. Feigl und Rubinstein: l. c.

2. Nickelverbindungen.

In ihrer Arbeit über die Monoätherverbindungen des Co, Ni und Cu stellten Thilo und Friedrich (1) die grüne Ni-Verbindung



in Parallele zu der roten Co-Verbindung



Entsprechend sollte dann auch das von Paneth und Thilo (1) beschriebene blaue

$$[DH_2NiH_2D]\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

analog zu dem im vorigen Teil beschriebenen roten

$$[DH_2CoH_2D]\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

sein. Diese Analogie trifft auch in Bezug auf das Verhalten beider Substanzen gegen conc. Schwefelsäure zu, von der beide unter Abgabe von HCl in das entsprechende Sulfat und DH_2 gespalten werden. Gegen Wasser verhalten sich aber die beiden Substanzen insofern verschieden, als die Ni-Verbindung momentan in ihre Komponenten $Ni(DH)_2$ und 2 HCl zerlegt, die Co-Verbindung aber in ihr stabileres grünes Isomere umgelagert wird, mit dem dann erst sekundär weitere Umsetzungen erfolgen.

Da somit aus einer bloßen Analogiebetrachtung kein eindeutiger Schluß auf die Konstitution des blauen Ni-Salzes gezogen werden kann, sollte versucht werden, aus dem Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen verschiedene Säuren zu einer sicheren Angabe zu

gelangen. Es zeigte sich dabei, daß die Tendenz zur Anlagerung von Säuren an die schwache Base $Ni(DH)_2$ nach dem Schema:

$$DHNiHD + 2\,HX \longrightarrow [DH_2NiH_2D]\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$$

umso größer wird, je stärker die angewendete Säure ist.

Da nun nach den Untersuchungen von A. Hantzsch und W. Voigt (14) das Salzbildungsvermögen der Säuren parallel zu ihren Dissoziationskonstanten steigt, und da weiterhin nach den Untersuchungen von F. Ephraim (15) und W. Biltz (16) die Stabilität von „echten" Salzen im Sinne von Hantzsch mit abnehmender Stärke der salzbildenden Säuren fällt, ist wohl der Schluß berechtigt, daß sich in den blauen Ni-Verbindungen $(DH_2NiH_2D)X_2$ die Säuregruppen wirklich in der ionogenen Sphäre befinden und das Nickel koordinativ vierwertig ist, was ja auch aus der Elektrolyse des blauen Chlorides folgte.

a) Das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen die starken Säuren HNO_3 und $HClO_4$.

Behandelt man eine acetonige Suspension von $Ni(DH)_2$ mit einer ätherischen Lösung von conc. Salpeter- oder Ueberchlorsäure, so bildet sich momentan eine tiefblau-violette Lösung, deren Farbe auf die Bildung von blauen Salzen zurückgeführt werden muß, die dem beschriebenen blauen Sulfat und Chlorid von Paneth und Thilo analog sind. Es war aber nicht möglich, aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze zu isolieren.

b) Das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen Schwefelsäure.

Fügt man zu der acetonigen Suspension des roten $Ni(DH)_2$ eine ätherische Lösung von conc. Schwefelsäure, so wird zunächst fast momentan das $Ni(DH)_2$ zu einer dunkel bau-grünen Lösung aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen ein Gemisch von blaugrauen und grünen Kristallen aus. Läßt man aber diese Reaktion bei Gegenwart von freiem DH_2 vor sich gehen, so entstehen nur die blaugrauen Kristalle. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $Ni(DH_2)_2(SO_4H)_2$ und ist dem von Paneth und

Thilo beschriebenen blaugrauen Chlorid in jeder Beziehung analog. So wird sie an feuchter Luft oder durch Wasser augenblicklich in die Komponenten $Ni(DH)_2$ und H_2SO_4 gespalten und reagiert mit gasförmigem NH_3 unter Bildung von $Ni(DH)_2$ und $(NH_4)_2SO_3$, ohne NH_3 im Komplex anzulagern. Besonders charakteristisch aber ist ihr Verhalten beim Kochen in Aceton. Dabei geht sie nämlich, genau wie das Chlorid, unter Abgabe von DH_2 in eine grüne Substanz über, die nur ein Molekül DH_2 und Wasser enthält, von diesem allerdings nicht ein Molekül, wie das Chlorid, sondern zwei. Außerdem tritt bei dieser Reaktion noch ein Molekül freie Schwefelsäure auf, sodaß die grüne Substanz die Zusammensetzung $DH_2Ni(H_2O)_2SO_4$ hat. Es hat sich also die Reaktion:

$$(DHNiHD) + 2\,HSO_4H \rightarrow \underset{\text{blaugrau}}{\begin{bmatrix} H & H \\ D & Ni & D \\ H & H \end{bmatrix} SO_4H \; SO_4H} \overset{\text{Aceton}}{\underset{H_2O}{\rightleftarrows}} \underset{\text{grün}}{\begin{bmatrix} H & H_2O \\ D & Ni \\ H & H_2O \end{bmatrix} SO_4} + DH_2 + H_2SO_4$$

abgespielt. Diese Reaktion stellt ein Gleichgewicht dar; denn gibt man zu der acetonigen Suspension von $Ni(DH)_2$ kein überschüssiges DH_2 und nur eine genau äquivalente Menge Schwefelsäure, so erhält man auch in direkter Darstellung nur die grüne Substanz. Erst bei einem Ueberschuß von DH_2 und H_2SO_4 kann man die Bildung der blauen Kristalle ohne Beimengung von grünen erzwingen.

Erwartungsgemäß tritt also das $Ni(DH)_2$ mit Schwefelsäure in Reaktion, eine Reaktion, die, wie oben beschrieben, bei der Kobaltbase nicht stattfindet. Allerdings war es nur möglich, das dem blauen Chlorid entsprechende saure Sulfat zu erhalten; alle Versuche, ein dieser Verbindung entsprechendes neutrales Sulfat zu bekommen, schlugen fehl.

c) Das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen Oxalsäure.

Beim Behandeln von $Ni(DH)_2$ in acetoniger Suspension mit annähernd wasserfreier Oxalsäure entsteht im Verlauf mehrerer Tage ein Gemisch einer blauen und grünen schwerlöslichen Substanz, die sich beim Erwärmen in ein rein hellgrünes, sehr feines Kristallpulver verwandelt. Im Gegensatz zum Verhalten des $Ni(DH)_2$

gegen Schwefelsäure gelingt es in diesem Fall auf keine Weise, das zunächst entstehende blaue Produkt rein und ohne Beimengung des grünen zu erhalten. Die auf dem beschriebenen Weg entstandene grüne Verbindung hat die Zusammensetzung $DH_2Ni(COO)_2$; sie hat sich offenbar nach der Reaktionsgleichung

$$\underset{\text{rot}}{(DHNiHD)} + 2\,(COOH)_2 \rightarrow \underset{\text{blau}}{[DH_2NiH_2D]\,(C_2O_4H)_2}$$

$$\downarrow$$

$$\left(DH_2Ni\begin{matrix}OOC\\|\\OOC\end{matrix}\right) + (COOH)_2$$

grün

gebildet, wobei das blaue Zwischenprodukt als dem Chlorid und Sulfat analog zusammengesetzt angenommen wird.

Ein zweites Oxalat erhält man beim trockenen Erwärmen einer Mischung von $Ni(DH)_2$ mit fast entwässerter Oxalsäure. Das Substanzgemenge verwandelt sich im Verlaufe einiger Stunden in ein hellgrünes, grob kristallisiertes Kristallpulver, aus dem sich nach dem im speziellen Teil beschriebenen Verfahren eine Verbindung der Zusammensetzung $[DH_2NiOH_2(COO)_2]$ isolieren läßt.

d) Das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen Phosphorsäure.

Während die Entstehung der Schwefel- und Oxalsäure-Verbindungen des $Ni(DH)_2$ in acetoniger Lösung vor sich geht, kann man mit Phosphorsäure in diesem Lösungsmittel zu keiner einheitlichen Substanz gelangen. Ein Phosphat des $Ni(DH)_2$ erhält man aber leicht, wenn man zu einer absolut ätherischen Suspension von $Ni(DH)_2$ in einer ätherischen Lösung von sirupöser Phosphorsäure nach und nach etwas Aceton zufügt. Aus der dabei primär entstehenden hellgrünen Lösung scheidet sich dann im Verlaufe einiger Stunden — etwas schneller beim Kochen — ein hellgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung $DH_2Ni(PO_4H_2)_2$ ab.

Bei der Bildung des grünen Phosphats in der ätherischen Suspension entsteht vor dem Zugeben von Aceton ein rosa gefärbtes Produkt, das man auch erhält, wenn man die grüne Substanz mit

trockenem DH_2 verreibt und trocken erwärmt. Es war nicht zu entscheiden, ob dieses rosa Produkt eine einheitliche Verbindung darstellt. Denn es gelang nicht, sie in reinem Zustand zu erhalten, da bei jedem Versuch, sie von den anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, immer sofort die grüne Substanz gebildet wird.

e) Das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen Säuren, die schwächer sind als die Phosphorsäure.

In acetoniger Lösung wirkt außer den oben erwähnten Säuren nur noch die Arsensäure auf das $Ni(DH)_2$ unter Bildung einer schwach grün gefärbten Lösung ein, während mit Maleïnsäure, Malonsäure, Weinsäure, Milchsäure und Essigsäure keine Reaktion zu beobachten war. Beim trockenen Erwärmen des $Ni(DH)_2$ mit Maleïn- und Malonsäure entstehen uneinheitliche grüne Schmelzen, aus denen aber keine definierten Substanzen zu isolieren waren.

Aus den eben angeführten Versuchen geht hervor, daß die Salzbildungstendenz des $Ni(DH)_2$ mit abnehmender Stärke der Säuren abnimmt. Zur Uebersicht folgt hier eine Tabelle der Dissoziationskonstanten derjenigen Säuren, deren Salzbildungsfähigkeit untersucht wurde. Die römischen Ziffern bei den Formeln der mehrbasischen Säuren beziehen sich auf die verschiedenen Wasserstoffatome.

Säure	Dissoziationskonstante
$HClO_4$	$9 . 10^{-1}$
HNO_3	$9 . 10^{-1}$
H_2SO_4 I	$3 . 10^{-1}$
Oxalsäure I	$5 . 10^{-2}$
H_2SO_4 II	$2 . 10^{-2}$
Malonsäure I	$1{,}6 . 10^{-2}$
Maleïnsäure I	$1{,}5 . 10^{-2}$
H_3PO_4 I	$1{,}1 . 10^{-2}$
H_3AsO_4 I	$5 . 10^{-3}$
Weinsäure I	$9 . 10^{-4}$
Milchsäure	$1{,}4 . 10^{-4}$
Oxalsäure II	$5 . 10^{-5}$
Weinsäure II	$5 . 10^{-5}$
H_3AsO_4 II	$4 . 10^{-5}$

Säure	Dissoziationskonstante
Essigsäure	$2 . 10^{-5}$
H_3PO_4 II	ca. 10^{-7}
Maleïnsäure II	ca. $6 . 10^{-7}$
H_3AsO_4 III	$6 . 10^{-10}$
H_3PO_4 III	$2 . 10^{-12}$

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Anlagerungsfähigkeit von Säuren an das $Ni(DH)_2$ bei einer Dissoziationskonstanten von $5 . 10^{-2}$ aufhört, denn mit Oxalsäure, deren erstes Wasserstoffatom dieser Dissoziationskonstanten entspricht, ist zwar noch eine blaue Anlagerungsverbindung als Zwischenprodukt zu beobachten, aber eine Herstellung der entsprechenden reinen Verbindung gelingt nicht mehr. Damit erklärt sich, daß ein neutrales Sulfat des Nickeldiacetyldioxims nicht zu erhalten ist; das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure hat eine Dissoziationskonstante von $2 . 10^{-2}$.

Schon aus den Untersuchungen von Paneth und Thilo (1) geht hervor, daß das blaue Chlorid nicht die stabilste Verbindung des Nickelchlorids mit DH_2 ist; denn die blaue Substanz verwandelt sich ja beim Kochen in Aceton in das grüne $(DH_2NiOH_2)Cl_2$. Es wird also ein DH_2 durch Wasser ersetzt. Entsprechendes ergibt sich auch aus den eben beschriebenen Versuchen. Sowohl beim Sulfat als auch beim Oxalat entstehen aus den primär gebildeten blauen Anlagerungsverbindungen grüne Substanzen, die dem Chlorid von Paneth und Thilo analog sind. Bei den Säuren, die schwächer sind als die Oxalsäure, wurden überhaupt nur derartige grüne Verbindungen beobachtet.

Diese grünen Substanzen enthalten zwei, ein oder kein Molekül Wasser. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, läßt sich aber kein systematischer Zusammenhang zwischen Stabilität und Wassergehalt der einzelnen Verbindungen feststellen. In der Tabelle sind die bisher bekannten Derivate des $Ni(DH)_2$ zusammengestellt. Lückenlos ist nur die Reihe der wasserfreien Verbindungen bekannt, über deren Stabilitätsgrad aber nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Es ist somit auch nicht möglich, eine eindeutige Entscheidung über deren Konstitution zu fällen.

Tabelle II.

Die bekannten DH_2-haltigen Ni-Verbindungen.

DHNiHD rot	$(DH_2NiH_2D)(ClO_4)_2$ tief blaue Lösung			
	$(DH_2NiH_2D)(NO_3)_2$ tief blaue Lösung			
	$(DH_2NiH_2D)J_2J_2$ *) schwarz			
$(DH_2NiH_2D)Br_2$ *) dunkelgrün	————***)	————***)	DH_2NiBr_2 *) smaragd-grün	
$(DH_2NiH_2D)Cl_2$ dunkelblau	$DH_2NiCl_2 2H_2O$ *) hellgrün	$DH_2NiCl_2H_2O$ hellgrün	DH_2NiCl_2 gelbgrün	
$(DH_2NiH_2D)(SO_4H)_2$ hellblau	$DH_2Ni(SO_4)2H_2O$ hellgrün		DH_2NiSO_4 gelbgrün	
(DH_2NiH_2D) Oxals. **) hellblau		$DH_2Ni(COO)_2H_2O$ blaugrün	$DH_2Ni(COO)_2$ hellgrün	
			$DH_2Ni(PO_4H_2)_2$ gelbgrün	
$DNi(NH_3)_2$ karminrot		grüne bis blaugrüne Substanzen	DH_2Ni Malons. **) DH_2Ni Maleins. **) DH_2Ni Arsens. **).	
$DNi(H_2O)_2$ karminrot				

Die in diesem Abschnitt beschriebenen blauen und grünen Verbindungen des Nickeldiacetyldioxims mit Säuren sind in ihrem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak dem von Paneth und Thilo beschriebenen blauen und grünen Chlorid durchaus analog. Mit Wasser, Alkohol und basischen Stoffen färben sie sich unter Bildung von $Ni(DH)_2$ momentan rot, mit Ammoniak reagieren sie nach dem Schema:

*) Dubsky und Brychta: l. c.

**) Die Substanzen, bei denen die Säuren in Buchstaben geschrieben sind, konnten nicht analysenrein erhalten werden.

***) Diese beiden Substanzen konnten Dubsky und Brychta nicht auffinden.

$$(DH_2NiH_2D\begin{matrix}X\\X\end{matrix} + 2\,NH_3 \rightarrow (DHNiHD) + 2\,NH_4X$$

blau

$$[DH_2NiH_2O_n]\begin{matrix}X\\X\end{matrix} + 4\,NH_3 \rightarrow \left[\, DNi\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} \,\right] + 2\,NH_4X + n\,H_2O.$$

grün

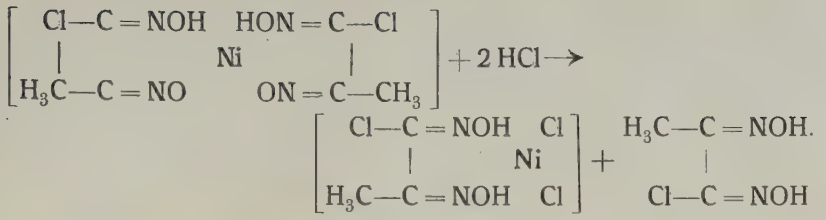
Es wurde keine Reaktion beobachtet, aus der man für das Nickel die Koordinationszahl sechs ableiten könnte.

3. Kupferverbindungen.

Im Anschluß an die Versuche der Additionsfähigkeit von Säuren an das Nickeldiacetyldioxim wurden auch mit dem von Tschugaeff (2) dargestellten Kupferdiacetyldioxim analoge Versuche angestellt. Dabei wurden aus acetoniger Lösung eine Verbindung DH_2CuSO_4 und aus ätherischer Lösung ein Phosphat von der Zusammensetzung $DH_2Cu(PO_4H_2)_2\,{}^1/_2\,H_2O$ erhalten. Mit anderen Säuren als den genannten trat entweder keine Reaktion ein, oder, wie mit Oxalsäure, vollkommene Zersetzung zu Kupferoxalat. Die beiden genannten Kupferverbindungen sind dem von Paneth und Thilo beschriebenen DH_2CuCl_2 vollkommen analog. So sind sie wie dieses grün, werden durch Wasser unter Bildung von $Cu(DH)_2$ braun und geben mit Ammoniak unter Freiwerden von DH_2 Lösungen der entsprechenden Kupferamminsalze.

4. Versuche mit Nickel-Chlormethylglyoxim.

Zum Schluß dieser Untersuchungsreihe wurde das schon von Ponzio (17), (18) und Hieber und Leutert (11) beschriebene Nickel-Chlormethylglyoxim, das dem $Ni(DH)_2$ analog ist, mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Die nicht sehr glatt verlaufende Reaktion ergab, daß dabei aus der roten Ausgangssubstanz unter Abgabe eines Moleküls Chlormethylglyoxim eine, den grünen Ni-DH_2-Verbindungen entsprechende grüne Substanz entsteht nach der Reaktionsgleichung:



Das Nickelchlormethylglyoxim verhält sich also gegen Salzsäure genau so wie das $Ni(DH)_2$ gegen schwache Säuren. Durch die Einführung des Chlors in das Molekül des Diacetyldioxims wird also die Basizität des $Ni(DH)_2$ so weit abgeschwächt, daß es nicht einmal mehr mit starken Säuren Salze zu bilden vermag. Es spaltet vielmehr, genau wie das $Cu(DH)_2$, das ja auch viel schwächer basisch ist als das $Ni(DH)_2$, ein Molekül der organischen Komponente aus dem Komplex ab und geht in eine grüne Substanz mit nur einem Molekül des Dioxims über.

B. Experimenteller Teil.

1. Kobaltverbindungen.

a) Versuche zur Herstellung

der dem grünen DH_2CoH_2D entsprechenden Base.

Cl

Cl

Aus dem grünen $Co(DH_2)_2Cl_2$ kann man halogenfreie Verbindungen darstellen, wenn man ihm das Halogen mit Silberoxyd entzieht. Schüttelt man nämlich ein Mol dieses Salzes in einer wässerigen oder alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge von Silberoxyd, so färbt sich die ursprünglich grün-braune Lösung nach und nach dunkler und ist nach Beendigung der Reaktion (etwa eine Stunde) rein dunkelbraun. Am Boden des Gefäßes befindet sich ein sehr fein verteilter Niederschlag von AgCl. Dieser läßt sich schlecht filtrieren, besonders wenn man das Salz in alkoholischer Lösung geschüttelt hat. Auch wenn man einen sehr feinen Glasfiltertiegel benutzt, finden sich stets kleine Mengen von AgCl im Filtrat, das sich erst zusammenballt, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuert. Hat man in wässeriger Lösung geschüttelt, so fällt der Niederschlag von AgCl schneller und etwas gröber aus, und nach dem Filtrieren scheidet sich beim Ansäuern kein AgCl mehr ab. In der braunen Suspension finden sich geringe Mengen von freiem Silber. Augenscheinlich oxydiert sich ein Teil des zweiwertigen Kobalts auf Kosten des Silberoxyds zu dreiwertigem. Dampft man die alkoholische Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockene, so hinterbleibt eine braunglänzende, lackartige Substanz; der Eindampfrückstand der wässerigen Lösung ist ein braunschwarzes Pulver.

Mit Nickelsalzen kann aus diesen Verbindungen kein $Ni(DH)_2$ ausgefällt werden; die organische Komponente ist darin also fest gebunden.

Beim Zugeben von HCl, HBr oder HJ zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung der braunen Substanz tritt zunächst Grünfärbung der Lösung und bald darauf Ausscheidung der grünen Ausgangshalogenide ein. Mit $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, Oxalsäure, Weinsäure etc. tritt keine Farbänderung auf. Mit Oxalsäure findet in der Wärme Zersetzung statt; es scheidet sich langsam Kobaltoxalat aus.

Wenn man die trockene Substanz im Schiffchen in ein Rohr bringt, durch das man Chlorwasserstoff leitet (der aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt und über Schwefelsäure getrocknet ist), so wird sie zunächst zerfließlich oder bläht sich auf und nimmt nach und nach grüne Farbe an. Um das überschüssig anhaftende HCl-Gas zu entfernen, wurde das HCl-Anlagerungsprodukt in der mit Acetondampf geheizten Fischerpistole über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz mit trockener Luft ausgespült.

Da sich bei der HCl-Anlagerung aus der braunen Substanz die ursprüngliche grüne Verbindung wieder zurückbildet, können die Reaktionen:

$$\text{I.} \quad \left[\begin{matrix} OH \\ DH_2CoH_2D \\ OH \end{matrix}\right] + 2\,HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{matrix}\right] + 2\,H_2O \quad \text{oder}$$

$$\text{II.} \quad DHCoHD + 2\,HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{matrix}\right]$$

vor sich gegangen sein. Eine sichere Entscheidung darüber ließ sich aber nicht treffen. Obwohl das Zerfließlichwerden darauf schließen läßt, daß bei der Reaktion Wasser entsteht, war aus keiner Analyse mit Sicherheit zu entnehmen, welche von den beiden Reaktionen vor sich gegangen war. In drei Versuchen waren die Resultate wechselnd und ungenau.

Angew. Sbst.	Aufgen. HCl	Gef. % HCl	Ber. % HCl (I)	Ber. % HCl (II)
0,1602	0,0167	10,4	11,35	25,22
0,0223	0,0052	23,32		
0,0340	0,0084	24,7		

Zur Co-Bestimmung der braunen Substanz wurde sie auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure zur Trockene eingedampft und das

Kobalt elektrolytisch abgeschieden. Auch diese Werte lassen keine Entscheidung darüber zu, ob der braunen Verbindung mit Sicherheit die Konstitution I oder II zukommt. Es liegen in den braunen Substanzen wechselnde Gemische der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung mit deren Oxydationsprodukten vor.

Angew. Sbst.	Gef. Co	Gef. % Co	Ber. % Co (I)	Ber. % Co (II)
0,2417	0,0433	17,92	18,13	20,39
0,1278	0,0253	19,81		
0,1519	0,0314	20,76		
0,0667	0,0141	21,14		
0,0564	0,0115	20,39		
0,1933	0,0402	20,8		
0,2296	0,0454	19,76		

Versuche, in ein Mol dieser Base noch ein drittes Mol DH_2 durch Kochen der braunen Lösung mit DH_2 im Luftstrom einzuführen, schlugen fehl. Es bilden sich zwar braune bis schwarze Niederschläge; in ihnen ist aber der Co-Gehalt größer als in der Ausgangssubstanz.

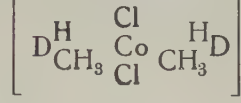
Zu ganz ähnlichen braunen Substanzen gelangt man, wie schon G. Ponzio (19) zeigte, wenn man fein verteiltes Kobaltmetall, das man durch Reduktion des Oxalates im H_2-Strom erhält, mit DH_2 in alkoholischer oder wässeriger Lösung in Reaktion bringt. Das Metall geht dabei mit rotbrauner Farbe in Lösung, und nach und nach scheidet sich ein brauner Niederschlag aus. Er wurde filtriert und getrocknet. Die trockene Substanz wird beim Reiben im Mörser braunviolett.

F. Feigl und H. Rubinstein (4) gaben an, daß beim Auflösen der grünen Halogenide $(Co(DH_2)_2Hal_2$ in Wasser eine braune, saure Flüssigkeit entsteht, und daß ein Zusatz von starken Säuren Rückbildung der ursprünglichen grünen Farbe bewirkt.

In Ergänzung zu dieser Beobachtung zeigte sich, daß sich kalt bereitete Lösungen dieser Substanzen mit Schwefelsäure zunächst grün färben, bald darauf aber auch die ursprünglichen Halogenide ausfallen. Ein Ersatz des Halogens durch den SO_4-Rest findet also nicht statt.

Weiterhin ergab sich, daß das feste grüne Feigl-Chlorid von conc. H_2SO_4 sehr leicht zu einer grünen Lösung aufgenommen wird,

ohne daß HCl entweicht. Verdünnt man die frisch bereitete Lösung mit Wasser, so scheidet sich das grüne Ausgangsprodukt unverändert ab. Beim Stehen verfärbt sich die grüne Lösung aber langsam über rot nach rosa unter gleichzeitiger Abscheidung von Kobaltsulfat. Vollkommen analog verhält sich die von Thilo und Friedrich (1) dargestellte grüne Monoäther-Verbindung des Kobalts



b) Das dem grünen $DH_2CoH_2D\,{}^{Cl}$ isomere rote $\,{}^{Cl}$

$(DH_2CoH_2D)Cl_2$.

Für die Darstellung des roten $(DH_2CoH_2D)Cl_2$ fügt man zu der Lösung von 1 Mol frisch geglühtem Kobaltchlorid in trockenem Aceton, das über Kaliumpermanganat und wasserfreiem Kupfersulfat destilliert worden ist und mehrere Tage über wasserfreiem Kupfersulfat gestanden hat, eine Lösung von etwas mehr als 2 Mol DH_2 im gleichen Aceton. (Auf 1 g $CoCl_2$ in 50 ccm Aceton 2 g DH_2 in etwa 60 ccm Aceton.) Die Auflösung der beiden Substanzen muß in mit $CaCl_2$-Röhren geschützten Gefäßen vorgenommen werden. Beim Zusammengießen beider Lösungen entsteht eine klare, tiefrot gefärbte Flüssigkeit. Vollkommen gleichartig aussehende Lösungen erhält man mit frisch geglühtem $CoBr_2$ und CoJ_2. (Spuren von Feuchtigkeit erkennt man daran, daß sich an der Wand des Gefäßes grünes Feigl-Salz ausscheidet. Derartige Lösungen sind für die Darstellung des roten Isomeren zu verwerfen.) Die klare tiefrote Flüssigkeit wird schnell in eine noch warme Kristallisierschale in einen Exsikkator über P_2O_5 eingegossen und der Exsikkator durch ein $CaCl_2$-Rohr mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Beim Verdampfen des Acetons scheidet sich die rote Substanz in schönen eisblumenartigen Kristallen am senkrechten Rand der Kristallisierschale ab, während die stets sich auch bildenden grünen Feigl-Kristalle fast vollständig am Boden der Schale liegen bleiben. Wenn das Aceton verdampft ist, öffnet man den Exsikkator und trägt die

vom Rand abgenommenen roten Kristalle in absolut trockenen Aether ein. Die zweimal mit Aether ausgewaschene Substanz ist jetzt so beständig, daß man sie gefahrlos in einem Mörser pulverisieren kann. Nach dieser Vorbereitung wird sie noch etwa fünfmal mit ca. je 50 ccm — nicht mehr — kaltem absolutem Aether ausgewaschen. Man befreit die Substanz vom anhaftenden Aether durch Absaugen bei Zimmertemperatur und darauffolgende Behandlung in der Fischerpistole in Acetondampf im Vacuum über P_2O_5. Damit entweichen die letzten Spuren von Aether und die Substanz ist rein und an trockener Luft beständig.

Der Chlorgehalt der Substanz wurde nach Zersetzung mit Salpetersäure als AgCl bestimmt.

Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl	Ber. % Cl
0,0817	0,0650	19,68	19,59

Zur Co-Bestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure zersetzt, mit Schwefelsäure abgeraucht und das Kobalt elektrolytisch abgeschieden.

Angew. Sbst.	Gef. Co	Gef. % Co	Ber. % Co
0,1768	0,0296	16,57	16,28

C- und H-Bestimmung durch Verbrennung über CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber. % H
0,2203	0,2135	0,0855	26,43	26,52	4,34	4,45

N-Bestimmung durch Verbrennung über CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
7,115	0,932	23	768	15,27	15,48

Bei wiederholtem Behandeln mit Aether zersetzt sich die rote Verbindung unter Abgabe von DH_2 an den Aether und gleichzeitiger Bildung von $CoCl_2$. Hierbei nimmt die Substanz immer mehr eine blau-violette Färbung an, die auf die zunehmende Menge des blauen $CoCl_2$ zurückzuführen ist. Um festzustellen, wieviel die Substanz beim Auswaschen mit Aether an DH_2 abnimmt, wurden drei Chlorbestimmungen vorgenommen. Dazu wurde die Substanz in Salpetersäure gelöst und das Chlor als Silberchlorid ausgefällt.

Die Zunahme an Chlorgehalt betrug:

Wenn in der Kälte 10 mal mit Aether ausgewaschen wurde

Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl
0,0835	0,0710	21,03

Wenn in der Kälte sehr oft ausgewaschen wurde

Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl
0,1845	0,1615	21,52

Wenn längere Zeit ausgekocht wurde

Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl
0,0926	0,0941	24,56

Die mit Aether von überschüssigem DH_2 gerade befreite Substanz löst sich in trockenem Aceton mit blauer Farbe. Aus dieser Lösung fällt mit Ni-Salzen sofort $Ni(DH)_2$. Läßt man aber die blaue Lösung stehen, so nimmt sie langsam grüne Farbe an unter gleichzeitiger Ausscheidung der grünen Verbindung. In der darüberstehenden Lösung ist mit Nickel jetzt kein DH_2 mehr nachzuweisen. Aus der Lösung einer nicht mit Aether vom überschüssigen DH_2 befreiten Substanz kann man nach der Umwandlung in die grüne mit Ni das überschüssige DH_2 ausfällen.

Aus der Tatsache, daß in der blauen Lösung der roten Substanz freies DH_2 enthalten ist, muß man schließen, daß sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen blauem $CoCl_2$ und DH_2 einerseits und der roten Verbindung anderseits einstellt. Demgemäß färbt sich dann auch die blaue Lösung beim Zugeben von überschüssigem DH_2 mehr und mehr rot. Der Uebergang vom blauen $CoCl_2$ über das rote $(DH_2CoH_2D)\,Cl_2$ zum grünen $\begin{bmatrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{bmatrix}$ geht also nach der Gleichung

$$CoCl_2 + 2\,DH_2 \rightleftarrows (DH_2CoH_2D)\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{bmatrix}$$

blaue Lösung rote Lösung grüne Kristalle

vor sich. Eine Rückverwandlung des stabilen grünen $\begin{bmatrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{bmatrix}$ in das instabilere rote $(DH_2CoH_2D)\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ ist nicht möglich. Beim Kochen der grünen Lösung dieser Substanz tritt auch mit einem großen Ueberschuß von DH_2 keine Reaktion, nicht einmal eine Farbänderung ein.

Mit conc. Schwefelsäure entwickelt die rote Substanz lebhaft Chlorwasserstoff; gleichzeitig geht sie mit tiefroter Farbe in Lösung. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen violett-rotes Kobaltsulfat aus, während die Farbe der Lösung nach hellrosa abblaßt. Dasselbe geschieht, wenn man die schwefelsaure Lösung in Aether eingießt.

Es wurde versucht, das dem roten Chlorid entsprechende Sulfat durch Uebergießen mit einer Lösung von conc. Schwefelsäure in Aether herzustellen; dabei wird aber die rote Verbindung hauptsächlich in die grüne verwandelt; daneben entsteht eine rosa Lösung, aus der sich langsam Kobaltsulfat ausscheidet. Kalilauge und wässeriges Ammoniak lösen das rote Salz mit brauner Farbe in derselben Weise wie das grüne.

Ein Versuch, die rote Verbindung frei von grüner durch Kochen von wasserfreiem $CoCl_2$ mit DH_2 in absolutem Aether zu erhalten, mißlang, da sich auch bei einem großen Ueberschuß von DH_2 das Kobaltchlorid nur oberflächlich in die rote Verbindung umwandelt.

Außer nach dem oben beschriebenen Verfahren entsteht das rote Chlorid aus den Komponenten auch in Tetrachlorkohlenstoff. Es ist aus diesem Lösungsmittel aber viel schwerer rein zu erhalten als aus Aceton. In Essigester, Alkohol, nicht ganz trockenem Aceton bildet sich die rote Verbindung nicht.

c) Verhalten der Feigl'schen Salze gegen Aethylendiamin.

Wenn man das Feigl'sche Bromid in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aethylendiamin (in absolutem Alkohol gelöst) zusammengießt und auf dem Wasserbad unter Einleiten von Stickstoff erwärmt, so scheidet sich sehr bald ein Niederschlag von feinen hellgelben Kristallnadeln aus. Man muß diese Reaktion unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vornehmen, da sonst eine tiefbraune Lösung entsteht, ohne daß sich dabei ein Niederschlag bildet (7). Der verwendete Alkohol muß dazu frisch über CaO und wasserfreiem Kupfersulfat destilliert werden. Man erhitzt die alkoholische Lösung des grünen Salzes zunächst allein am Rückflußkühler bis zum Sieden und gibt dann schnell die berechnete Menge von wasserfreiem Aethylendiamin in Alkohol dazu. Es scheidet sich sofort der gelbe Niederschlag aus; nach etwa einer Stunde ist die

Reaktion beendet. Zur völligen Kristallabscheidung stellt man den Kolben verschlossen in Eis; danach wird schnell filtriert und mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos abläuft. Beim Auswaschen muß man sich davon überzeugen, daß der Waschalkohol auch völlig farblos ist, da sich eine nicht genügend gereinigte Substanz nachträglich beim Trocknen vollkommen zersetzt. Man trocknet den Niederschlag im Al-Block bei etwa 80° in einer N_2-Atmosphäre. Nach der Reinigung ist die Substanz in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, auch gegen verdünnte Säuren ist sie beständig. Von conc. Salpetersäure wird sie unter völliger Zersetzung gelöst. Die Verbindung hat die Konstitution

$$\begin{bmatrix} DH_2 & DH_2 \\ H_2OCo\ en & CoH_2O \\ DH_2 & DH_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} Br_3 \\ \\ OH \end{matrix}$$

wie sich aus der Analyse ergibt. Zur Br-Bestimmung wurde die Substanz mit conc. Salpetersäure zersetzt und das Brom als AgBr gefällt.

Angew. Sbst.	Gef. AgBr	Gef. % Br	Ber. % Br
0,0452	0,0276	25,98	25,65
0,1330	0,0811	25,95	

Zur Co-Bestimmung wurde die Substanz in das Sulfat übergeführt und das Kobalt aus der schwefelsauren Lösung elektrolysiert.

Angew. Sbst.	Gef. Co	Gef. % Co	Ber. % Co
0,1364	0,0173	12,68	12,61

C- und H-Bestimmung durch Verbrennung über CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber % H
0,1112	0,0957	0,0523	23,47	23,1	5,26	4,85

In analoger Darstellung erhält man ein Chlorid in gleichaussehenden Kristallnadeln, die sich aber in kurzer Zeit in eine amorphe Substanz umwandeln. Auf Grund der Bildungsweise kann man vielleicht annehmen, daß sich die Reaktion abgespielt hat

$$\begin{bmatrix} Cl \\ DH_2CoH_2D \\ Cl \end{bmatrix} \xrightarrow[H_2O]{en} \begin{bmatrix} DH_2 & DH_2 \\ H_2OCo\ en & CoH_2O \\ DH_2 & DH_2 \end{bmatrix} \xrightarrow{Cl_3 \atop OH}$$

$$\begin{bmatrix} DH_2 & DH_2 & DH_2 \\ H_2OCo\ en & Co\ en & Co\ ..\ H_2O \\ DH_2 & DH_2 & DH_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} Cl_n \\ \\ OH_m \end{matrix}$$

Aus dem kristallisierten Niederschlag scheint durch Polymerisation

die amorphe Substanz zu entstehen. Ein analysenreines Präparat ließ sich aber nicht gewinnen.

2. Nickelverbindungen.

Für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen des $Ni(DH)_2$ sind die Versuchsbedingungen, die man bei ihrer Darstellung zu beachten hat, so ähnlich, daß sie zusammengefaßt an den Anfang dieses Kapitels gestellt werden können.

Die Reaktion des $Ni(DH)_2$ mit Säuren ist eine einfache Anlagerung der Säure an die Anhydrobase $Ni(DH)_2$ analog der Addition von Säuren an Ammoniak. Diese Salze des $Ni(DH)_2$ entstehen in guter Ausbeute und rein, und bei nicht allzu langer Reaktionsdauer ausschließlich in acetoniger Lösung. In Aether tritt entweder gar keine Reaktion ein, oder sie geht nicht bis zu Ende, sodaß die Umsetzung unvollständig bleibt. In wässeriger Lösung sind keine komplexen Salze zu erhalten, da das $Ni(DH)_2$ von verdünnten Säuren in freies DH_2 und Ni-Salz gespalten wird. In Alkohol, der zu wasserähnlich ist, findet zwar anfänglich Umsetzung statt; die gebildete Substanz wird aber schon nach einigen Minuten zersetzt.

In Aceton hingegen verläuft die Umsetzung in der erwarteten Weise. Man muß zu den Darstellungen aber völlig reines und trockenes Aceton verwenden, das über Kaliumpermanganat und wasserfreiem Kupfersulfat destilliert worden ist.

Da alle aus dem $Ni(DH)_2$ mit Säuren entstehenden Substanzen durch Wasser momentan zersetzt werden, muß man darauf achten, daß das Reaktionsgemisch nicht mit feuchter Luft in Berührung kommt; daher verschließt man während des Kochens den Rückflußkühler mit einem $CaCl_2$-Rohr. Nach Beendigung der Reaktion müssen die Salze wiederholt mit frischem Aether ausgekocht werden, bis die überstehende Flüssigkeit keine Säure- und DH_2-Reaktion mehr zeigt, eine Operation, die ziemlich viel Zeit erfordert. Wenn man das überschüssige Lösungsmittel entfernen will, so ist es ungeeignet, das Gemisch zu filtrieren. Die Kristalle sind nämlich in feuchtem Zustand so empfindlich, daß sie sich während des Filtrierens zersetzen. Man dekantiert deshalb besser den Waschäther, was sich sehr leicht machen läßt, da die Kristallmasse, die ziemlich schwer ist, am Boden des Kolbens liegen bleibt. Die so ge-

reinigten Salze sind in feuchtem Zustand sehr zersetzlich. Man trocknet sie daher am besten in folgender Weise: Nach dem letzten Auskochen mit Aether dekantiert man und verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt ein $CaCl_2$-Rohr, durch die andere ein gebogenes Glasrohr weit in den Kolben hinein. Dieses verbindet man mit der Vacuumleitung und saugt nun langsam so lange Luft durch den Kolben, bis die Kristalle trocken sind und herausgeklopft werden können. In so getrocknetem Zustand sind sie an trockener Luft gut haltbar.

a) Die blaugraue Verbindung $(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2$.

Wenn man zu einer Suspension von 1 Mol $Ni(DH)_2$ in Aceton 1 Mol DH_2 und etwa 2 Mol conc. Schwefelsäure in Aether gelöst gibt (auf 1 g $Ni(DH)_2$ in 150 ccm Aceton 1 ccm H_2SO_4 in 10 ccm Aether und 0,4 g DH_2), so färbt sich die Lösung in wenigen Sekunden tief blaugrün und das $Ni(DH)_2$ geht dabei in Lösung. Beim Kochen am Rückflußkühler scheidet sich aus dieser Lösung nach kurzer Zeit (sehr bald nach Beginn des Siedens) ein hellblaugrauer Kristallniederschlag aus, wobei das Gemisch heftig zu stoßen beginnt. Nach beendeter Umsetzung ist die überstehende Lösung nur noch hell gelbgrün gefärbt. Es hat die Reaktion

$$DHNiHD + 2\,H_2SO_4 = (DH_2NiH_2D)\,(HSO_4)_2$$

stattgefunden.

Wenn man die Darstellung dieser Verbindung ohne Zugabe von DH_2 vornimmt, so kommt man zu einem Gemisch von blauen und grünen Kristallen. Es findet außer dieser ersten Reaktion noch ein zweiter Vorgang statt nach dem Schema:

$$(DH_2NiH_2D)\,(HSO_4)_2 \underset{2H_2O}{\overset{\text{Aceton}}{\rightleftharpoons}} DH_2NiSO_4(H_2O)_2 + H_2SO_4 + DH_2.$$

blaugrau grün

Die schon gebildeten blauen Kristalle bilden sich z. T. in grüne um, wobei gleichzeitig freie Säure und freies DH_2 entstehen. Um das Gleichgewicht dieser Reaktion nach links zu verschieben, d .h. um die blauen Kristalle frei von grünen zu erhalten, muß man also dem Reaktionsgemisch DH_2 zugeben und erst danach mit Schwefel-

säure versetzen. Aus den grünen Kristallen sind durch Kochen mit einem Ueberschuß von DH_2 die blaugrauen nur schwer zu erhalten.

Die (wie in der Vorbemerkung beschrieben) gereinigten Kristalle stellen ein hell blaugraues Kristallpulver dar; an feuchter Luft färben sie sich langsam, mit flüssigem Wasser augenblicklich rot unter Bildung von $Ni(DH)_2$ und Säure:

$$(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2 \xrightarrow{\text{Säure}} DHNiHD + 2\,H_2SO_4.$$

Stumpft man die Säure durch Ammoniak ab, so fällt das gesamte Nickel als $Ni(DH)_2$ aus:

$$(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2 + 4\,NH_3 = Ni(DH)_2 + 2\,(NH_4)_2SO_4.$$

Von verdünnten, also wasserhaltigen Säuren wird die Verbindung augenblicklich zu Nickelsalz, DH_2 und Schwefelsäure zersetzt.

$$(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2 \xrightarrow{\text{Säure}} 2\,DH_2 + NiSO_4 + H_2SO_4.$$

Zur Nickelbestimmung wurde das Salz mit Salzsäure zersetzt und das Nickel aus dieser Lösung als $Ni(DH)_2$ gefällt. Zur Fällung muß ein Ueberschuß von DH_2 zugegeben werden, da ja ein Teil des vorher gebundenen DH_2 durch die Säure zerstört wird.

Angew. Sbst.	Gef. $Ni(DH)_2$	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,1513	0,0921	12,37	12,10
0,0833	0,0498	12,15	
0,1486	0,0880	12,3	
	Im Mittel	12,18	

Zur SO_4-Bestimmung wurde die Substanz gleichfalls mit Salzsäure zersetzt und das Sulfat mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ gefällt.

Angew. Sbst.	Gef. $BaSO_4$	Gef. % SO_4	Ber. % SO_4
0,1537	0,1526	40,85	39,62
0,1713	0,1613	38,74	
0,2358	0,2263	39,50	
	Im Mittel	39,69	

C- und H-Bestimmungen durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber. % H
0,1040	0,0766	0,0380	20,09	19,79	4,09	3,74
0,1790	0,1322	0,0651	20,15		4,07	

N-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
5,137	0,490	22	769	11,17	11,55

b) Die grüne Verbindung $(DH_2NiSO_4)(H_2O)_2$.

Wenn man die blauen Kristalle des $(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2$ in Aceton kocht, so wandeln sie sich langsam in leuchtend grüne um, gemäß dem Schema:

$$DH_2NiH_2D(HSO_4)_2 \xrightarrow[2H_2O]{\text{Aceton}} DH_2NiSO_4(H_2O)_2 + DH_2 + H_2SO_4.$$

Das Filtrat enthält dann eine große Menge von freiem DH_2 und freier Schwefelsäure. Zu derselben Verbindung gelangt man in direkter Darstellung, wenn man 1 Mol $Ni(DH)_2$ mit 1 Mol conc. Schwefelsäure in Aether gelöst am Rückflußkühler kocht. (1 g $Ni(DH)_2$ und $^1/_2$ ccm conc. H_2SO_4 in etwa 10 ccm Aether gelöst). Es spielt sich dabei die Reaktion

$$DHNiDH + H_2SO_4 = 2\,H_2O + DHNiSO_4(H_2O)_2 \text{ ab.}$$

Wie bei der Darstellung des blauen Sulfats entsteht zunächst eine blaugrüne Lösung, aus der sich aber beim Kochen die schön leuchtend grünen Kristalle ausscheiden. Diese Verbindung muß zur Reinigung besonders häufig mit frischem Aether ausgekocht werden, da ihr Säure und DH_2 sehr fest anhaften.

Das grüne Salz enthält im Gegensatz zum blauen 2 Mol Wasser; erhitzt man es aber in der Fischerpistole bei etwa 130° (Toluoldampf) über P_2O_5, so verliert es das Wasser und nimmt dabei eine fahl gelblich-grüne Farbe an.

Die Bestimmung der Wasserabnahme ergab keinen sehr genauen Wert; vermutlich hat sich die Substanz bei dieser Operation durch das freiwerdende Wasser etwas zersetzt.

Angew. Sbst.	Gef. H_2O-Abnahme	Gef. % H_2O	Ber. % H_2O	Mol H_2O
0,1455	0,0170	11,68	13,31	1,76

Feuchte Luft und Wasser zersetzen auch diese Substanz unter Rotfärbung und Ausscheidung von $Ni(DH)_2$:

$$2\,DH_2NiSO_4(H_2O)_2 \rightarrow DHNiHD + NiSO_4 + 2\,H_2O + H_2SO_4.$$

Im Filtrat des roten Niederschlages ist Nickel nachzuweisen; es fällt hier bei der Zersetzung mit Wasser nur die Hälfte des Nickels aus. Von verdünnten und concentrierten Säuren wird die Verbindung augenblicklich in Nickelsalz, Säure und Wasser gespalten:

$$DH_2NiSO_4(H_2O)_2 \xrightarrow{\text{Säure}} DH_2 + NiSO_4 + 2\,H_2O.$$

Ni- und Sulfatbestimmungen wurden in der beim blauen Sulfat beschriebenen Weise ausgeführt.

Ni-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. $Ni(DH)_2$	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,1315	0,1241	19,17	19,12
0,1796	0,1667	18,86	
0,1265	0,1212	19,47	
0,1288	0,1196	18,87	
	Im Mittel	19,09	

SO_4-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. $BaSO_4$	Gef. % SO_4	Ber. % SO_4
0,1304	0,1008	31,80	31,30
0,0915	0,0704	31,07	
0,1303	0,0984	31,66	
	Im Mittel	31,51	

C- und H-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber. % H
0,0864	0,0515	0,0318	16,26	15,64	4,12	3,94
0,1448	0,0803	0,0508	15,13		3,93	

N-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
6,010	0,445	24	765	8,57	9,13

c) Die grünen Verbindungen des $Ni(DH)_2$ mit Oxalsäure.

Verreibt man ein Mol $Ni(DH)_2$ mit 1 Mol fast wasserfreier Oxalsäure trocken miteinander (1 g $Ni(DH)_2$ und 0,8 g Oxalsäure) und erhitzt sie im geschlossenen Röhrchen (am besten in der Fischerpistole in Alkohol- oder Benzoldampf), so hat sich das rote Gemisch etwa im Verlauf von 2 Stunden in eine hellgrüne grob kristallisierte Substanz umgewandelt. Es spielt sich dabei die Reaktion:

$$Ni(DH)_2 + (COOH)_2 = (DH_2Ni(H_2O)(COO)_2) + DH_2$$

ab. Man läßt das Röhrchen abkühlen und kocht danach mit Aether zur Reinigung in der bereits beschriebenen Weise aus.

Eine ähnliche Verbindung läßt sich auch aus Lösungen erhalten. Dazu suspendiert man die Reaktionsteilnehmer in Aceton. In der Kälte bildet sich dabei zunächst, allerdings sehr langsam, in-

nerhalb von mehreren Tagen, eine hellblaue Substanz, in der sich zunächst nur eine kleine Menge der grünen Verbindung findet. Läßt man aber länger stehen oder kocht zur Beschleunigung der Umsetzung am Rückflußkühler, so wandelt sich der Niederschlag schließlich ganz in eine grüne Verbindung um. Das hellblaue Zwischenprodukt wird wohl eine Oxalsäure-Verbindung mit DH_2 sein, die sich aber viel schneller in die Verbindung mit einem DH_2 umsetzt, als das blaue Sulfat in das grüne. Die blaue Verbindung zu isolieren, war daher nicht möglich. Auch ein großer Ueberschuß von DH_2 führt von der Verbindung mit 1 DH_2 nicht zu einer solchen mit DH_2 im Komplex. In anderen Lösungsmitteln, wie in absolutem Aether, findet überhaupt keine Reaktion statt; in Methyl-Aethylketon tritt teilweise Zersetzung ein, in Alkohol bildet sich Nickeloxalat.

Die grüne Verbindung scheidet sich aus der acetonigen Lösung in Form eines äußerst fein verteilten Kristallpulvers ab. Man kann die überstehende Flüssigkeit nur sehr schlecht dekantieren; filtrieren ist noch schwieriger, da die Kristalle durch einen gröberen Glasfiltertiegel mit der Flüssigkeit durchlaufen, bei einem feinen aber die Poren schnell verstopfen, sodaß die Filtration sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und die Verbindung sich während der langen Dauer dieser Operation meistens zersetzt.

Die auf trockenem Wege dargestellte Substanz ist aber grob kristallisiert und bleibt grob kristallin, auch wenn sie zur Reinigung mit Aether ausgekocht wird. Wie die Analyse ergibt, enthält diese Substanz 1 Mol H_2O im Komplex, während die aus der Lösung entstandene ohne Wasser kristallisiert.

Das Oxalat zersetzt sich in feuchter Luft, Wasser und Säuren in derselben Weise wie das grüne Sulfat. Es erübrigt sich, näher darauf einzugehen.

Ni-Bestimmung der auf flüssigem Wege dargestellten Verbindung. Für die Verbindung ohne Kristallwasser:

Angew. Sbst.	Gef. $Ni(DH)_2$	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,0773	0,0845	22,21	22,33
0,3005	0,3209	22,1	

Ni-Bestimmung der auf trockenem Wege dargestellten Verbindung.

Für die Verbindung mit Kristallwasser:

Angew. Sbst.	Gef. $Ni(DH)_2$	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,1748	0,1816	21,11	20,9
0,0611	0,0636	21,15	

Bei der üblichen Elementaranalyse ist für das Oxalat nur der Wasserstoff zu bestimmen; der Gehalt an Kohlenstoff läßt sich auf diese Weise nicht ermitteln, da aus dem Oxalat sofort Kohlenoxyd abgespalten wird, das für die Kohlensäurebestimmung verloren geht. Der Kohlenstoffwert wurde daher auf flüssigem Wege, nach der modifizierten Messinger-Methode bestimmt.

C-, N- und H-Bestimmungen wurden nur von der auf trockenem Wege dargestellten Verbindung ausgeführt.

H-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. H_2O	Gef. % H	Ber. % H
0,0687	0,0226	3,68	3,59

C-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. % C	Ber. % C
0,0723	0,0688	25,95	25,65

N-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t^0	p red.	Gef. % N	Ber. % N
6,500	0,560	23	753	9,84	9,98

d) Die Verbindung $DH_2Ni(H_2PO_4)_2$.

Sowohl die Darstellung der beiden Sulfate als auch die des Oxalates nimmt man am besten in Aceton vor. Eine Phosphorsäure-Verbindung des $Ni(DH)_2$ läßt sich aber auf diese Weise nicht gewinnen. Es bildet sich zwar ein Salz; dieses zersetzt sich aber schon während der Entstehung zu Nickelphosphat. Für die Darstellung der Phosphate muß man die berechneten Mengen der Reaktionsteilnehmer, 1 Mol $Ni(DH)_2$ und 2 Mol Phosphorsäure, in Aether miteinander vermischen. (1 g $Ni(DH)_2$ in etwa 150 ccm Aether und etwa 2 ccm sirupöse Phosphorsäure ($d = 1,7$) in 10 ccm Aether.) Die Dichte der Phosphorsäure darf von 1,7 nicht wesentlich abweichen; ist sie weniger concentriert, so wird die Kristallbildung durch den zu großen Wassergehalt verhindert, ist sie concentrierter, so entsteht am Boden des Kolbens eine sehr viskose

grüne Flüssigkeit, die nachträglich nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

In Aether allein dauert die Reaktion aber mehrere Tage lang; auch Kochen am Rückflußkühler beschleunigt nur wenig. Man erhält die Verbindung aber in kürzerer Zeit, wenn man in das ätherische Gemisch im Laufe von 1—2 Stunden mehrmals einige ccm trockenen Acetons gibt. Aus der hellgrünen Flüssigkeit scheiden sich dann langsam, schneller beim Kochen, hellgrüne Kristalle aus, gemäß dem Schema:

$$DHNiHD + 2\,H_3PO_4 = DH_2Ni(H_2PO_4)_2 + DH_2.$$

Der Niederschlag wird in der üblichen Weise weiter behandelt.

Vor dem Zugeben von Aceton tritt im Reaktionsgemisch eine rosa Substanz auf, die sowohl DH_2 als auch Phosphorsäure enthält. Sie geht aber beim Zugeben von Aceton sehr schnell in die grüne Verbindung über. Eine Substanz von derselben rosa Farbe bildet sich auch, wenn man das fertige grüne Phosphat trocken mit DH_2 verreibt und im geschlossenen Röhrchen auf etwa 100° erhitzt. Bei Berührung mit irgend einem beliebigen Lösungsmittel tritt aber sofort Umwandlung in die grünen Kristalle ein.

Wasser und Säuren wirken in ganz analoger Weise wie bei dem grünen Sulfat und dem Oxalat auf diese Verbindung ein. Das Nickel wurde wie üblich als $Ni(DH)_2$ gefällt. Die Phosphorsäure wurde mit Ammonmolybdat bestimmt.

Ni-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. $Ni(DH)_2$	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,1359	0,1061	15,86	15,90
0,0693	0,0544	15,95	

PO_4-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. $P_2O_5 . 24\,MoO_3$	Gef. % PO_4	Ber. % PO_4
0,1822	1,7991	52,16	51,53
0,2492	2,4603	52,15	

C- und H-Bestimmungen durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber. % H
0,0816	0,0398	0,0289	13,3	13,01	3,96	3,28

N-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
5,492	0,357	22	769	7,61	7,59

Ein Versuch, eine Arsensäureverbindung des $Ni(DH)_2$ darzustellen, mißlang; in acetoniger Lösung tritt zwar eine schwache Grünfärbung des Lösungsmittels auf, und am Rand des Kolbens scheidet sich eine weißlich grüne Kruste ab; es bildet sich aber in keinem Lösungsmittel eine kristallisierte DH_2-Verbindung. Es wurden weiterhin Versuche angestellt, das $Ni(DH)_2$ mit Malonsäure, Maleïnsäure, Milchsäure und Weinsäure umzusetzen. Mit Malonsäure trocken erhitzt, bildet das $Ni(DH)_2$ eine grünlich gefärbte Schmelze; es entsteht dabei aber immer nur ein Gemisch verschiedenster Substanzen. Mit Maleïnsäure trocken erhitzt, entfärbt sich das $Ni(DH)_2$ sehr rasch; bei längerer Reaktionsdauer bildet sich aber nur eine grünlich aussehende, schmierige Masse. Mit Milchsäure und Weinsäure tritt überhaupt keine Reaktion ein. Mit $HClO_4$ und HNO_3 gibt eine acetonige Suspension von $Ni(DH)_2$ sofort tief blau-violett gefärbte Lösungen, aus denen sich aber keine kristallisierte Substanz isolieren ließ.

e) Die NH_3-Anlagerungsprodukte an die beschriebenen Ni-Verbindungen.

Alle 4 Verbindungen treten mit gasförmigem Ammoniak in Reaktion.

Das Ammoniakgas wurde aus einer 25%igen wässerigen Ammoniaklösung durch Kochen freigemacht und passierte zur Trocknung eine Waschflasche mit 50%iger Kalilauge und einen Trockenturm mit Natronkalk. Zur Anlagerung wurde die Substanz im Schiffchen in ein Röhrchen gebracht und mit geöffnetem Stopfen so in das Reaktionsrohr gelegt, daß die offene Seite des Röhrchens dem Gasstrom zugekehrt war, sodaß die Substanz gleichmäßig von Ammoniakgas umspült wurde. Nach der Reaktion wurden die Substanzen in der Fischerpistole vom oberflächlich anhaftenden Gas befreit, indem wiederholt abwechselnd evakuiert und trockene Luft in die Pistole eingelassen wurde.

Das blaue Sulfat färbt sich bei der Ammoniakaufnahme zuerst gelb, dann orange und schließlich rot. Es werden bei der Reaktion vier Mol des Gases angelagert entsprechend der Gleichung:

$$(DH_2NiH_2D)(HSO_4)_2 + 4\,NH_3 = Ni(DH)_2 + 2\,(NH_4)_2SO_4.$$

Es wurden aber in vier Versuchen nie ganz 4 Mol aufgenommen. Bringt man die Substanz in grob kristallisiertem Zustand zur An-

lagerung, so scheint sie infolge der zu kleinen Oberfläche nicht ausgiebig genug mit dem Gas in Berührung zu kommen. Pulvert man sie vorher, so tritt, wahrscheinlich infolge der langen Berührung mit feuchter Luft, Zersetzung ein.

Angew.Sbst.	Aufg.NH_3	Gef.%NH_3	Gef.Mol NH_3	Ber.%NH_3	Ber.Mol NH_3
0,2598	0,0328	12,67	3,61	14,05	4
0,1045	0,0133	12,73	3,62		
0,1712	0,0210	12,27	3,49		
0,2022	0,0269	13,30	3,79		

Auch das grüne Sulfat nimmt 4 Mol Ammoniak auf und färbt sich dabei zunächst grau, dann violett und zuletzt leuchtend rot. Es geht dabei die Reaktion:

$$DH_2NiSO_1(H_2O)_2 + 4\,NH_3 = DH_2Ni(HN_3)_2 + 2\,H_2O + (NH_4)_2SO_4$$

vor sich. Während der Reaktion setzt sich das dabei freiwerdende Wasser in sichtbaren Tröpfchen an den Wänden des Röhrchens ab.

Daß hierbei meist mehr als 4 Mol NH_3 aufgenommen werden, ist wohl damit zu erklären, daß ein Teil des freiwerdenden Wassers an dem gleichzeitig entstehenden Ammonsulfat in Form von Kristallwasser haften bleibt und in der kalten Fischerpistole nur sehr langsam abgegeben wird.

Angew.Sbst.	Aufg.NH_3	Gef.%NH_3	Gef.Mol NH_3	Ber.%NH_3	Ber.Mol NH_3
0,0896	0,0083	9,26	10,46	3,79	4
0,1354	0,0202	14,96		4,80	
0,1729	0,0222	12,84		4,43	
0,1845	0,0283	15,35		4,83	

Auch das wasserfreie gelbgrüne DH_2NiSO_1 lagert Ammoniak an und färbt sich dabei rot. Das Reaktionsprodukt sieht aber uneinheitlich aus. Es nimmt, wie die wasserhaltige Verbindung, 4 Mol Ammoniak auf; bei dieser Reaktion tritt aber natürlich kein Wasser aus. Die gemessene Aufnahme betrug 3,25 Mol.

Angew.Sbst.	Aufg.NH_3	Gef.%NH_3	Gef.Mol NH_3	Ber.%NH_3	Ber.Mol NH_3
0,1449	0,0296	20,43	25,16	3,25	4

Auch Oxalat und Phosphat lagern unter Rotfärbung Ammoniak an; die Resultate dieser Reaktionen waren aber noch ungenauer und wechselnder, sodaß auf eine weitere Untersuchung in dieser Richtung verzichtet wurde.

3. Kupferverbindungen.

Alles über Reinigung und Trocknung der Nickeldimethylglyoximsalze Gesagte gilt auch für die Verbindungen des Kupferdimethylglyoxims.

a) Die Verbindung DH_2CuSO_4.

Aus einer Suspension von $Cu(H)_2$ in Aceton und 1 Mol conc. Schwefelsäure in Aether (1 g $Cu(DH)_2$ in etwa 150 ccm Aceton und 1 ccm conc. H_2SO_4 in 10 ccm Aether) bildet sich eine grüne Lösung, aus der sich schon in der Kälte ein sehr voluminöser hellgrüner Kristallniederschlag der Zusammensetzung DH_2CuSO_4 ausscheidet. Diese grünen Kristalle sind sehr zersetzlich und färben sich infolgedessen an Zimmerluft an der Oberfläche bräunlich. Mit Wasser entsteht sofort die rötlichbraune Lösung von $Cu(DH)_2$ nach der Gleichung:

$$2\,DH_2CuSO_4 \longrightarrow DHCuHD + CuSO_4 + H_2SO_4$$

eine für die $Cu(DH)_2$-Verbindungen charakteristische Reaktion. Mit wässerigem Ammoniak entsteht — gleichfalls charakteristisch — eine Blauschwarzfärbung. Von verdünnten und concentrierten Säuren wird die Verbindung sofort zersetzt:

$$DH_2CuSO_4 \xrightarrow{\text{Säure}} DH_2 + CuSO_4.$$

Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz auf dem Wasserbad erst mit Salpeter- dann mit Schwefelsäure zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und aus dieser Lösung das Cu elektrolytisch abgeschieden.

Angew. Sbst.	Gef. Cu	Gef. % Cu	Ber. % Cu
0,1068	0,0243	22,75	23,06

Zur Sulfatbestimmung wurde die Substanz mit conc. Salzsäure gekocht und Bariumsulfat ausgefällt.

Angew. Sbst.	Gef. $BaSO_4$	Gef. % SO_4	Ber. % SO_4
0,0993	0,0868	35,96	35,85

C- und H-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew.Sbst.	Gef.CO_2	Gef.H_2O	Gef.%C	Ber.%C	Gef.%H	Ber.%H
0,1200	0,0736	0,0296	16,73	17,41	2,76	2,93

N-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
6,878	0,625	22	761	10,53	10,16

Eine Oxalsäure-Verbindung des Kupferdimethylglyoxims scheint nicht beständig zu sein. In Aether und Aceton tritt auch in der Wärme keine Reaktion ein; in alkoholischer Lösung bildet sich Kupferoxalat. Zwischendurch scheint aber vorübergehend eine komplexe Verbindung zu entstehen. Verreibt man die Komponenten im Mörser und erhitzt das Gemisch trocken im Röhrchen, so entsteht eine grüne kristallisierte Substanz; nach dem Auskochen mit Aether zeigt sie aber keine DH_2-Reaktion. Mit Ammoniak bildet sich sofort die tiefblaue Farbe der Kupferamminverbindungen.

b) DHCuHD und Phosphorsäure.

In analoger Darstellung wie für das Ni-Phosphat kommt man zu einem Phosphat des $Cu(DH)_2$. Zur Darstellung suspendiert man 1 Mol $Cu(DH)_2$ in Aether und gibt dazu 1 Mol sirupöse Phosphorsäure in Aether (1 g $Cu(DH)_2$ in 150 ccm Aether und 2 ccm Phosphorsäure (d = 1,7) in 20 ccm Aether); man gibt auch hier nach und nach einige ccm Aceton dazu. Schon in der Kälte scheidet sich aus der grünen Lösung ein schön kristallisierter, dunkelgrüner Niederschlag aus; zur Beendigung der Reaktion braucht man nur wenige Minuten am Rückflußkühler zu kochen.

Dieses Phosphat des Kupferdimethylglyoxims zeigt gegen Wasser und Säuren dieselben Reaktionen wie das Sulfat; sie brauchen an dieser Stelle also nicht noch einmal angeführt zu werden.

Das Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt, die Phosphorsäure wie beim Phosphat des $Ni(DH)_2$ als $P_2O_5 . 24\,MoO_3$. Die Analysenzahlen sind für eine Verbindung mit $^1/_2\,H_2O$ berechnet.

Kupferbestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. Cu	Gef. % Cu	Ber. % Cu
0,0678	0,0111	16,37	16,62
0,0843	0,0137	16,25	

PO_4-Bestimmung.

Angew. Sbst.	Gef. $P_2O_5 . 24\,MoO_3$	Gef. % PO_4	Ber. % PO_4
0,1422	1,3314	49,45	49,50
0,2027	1,9215	50,09	

C- und H-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	Gef. % C	Ber. % C	Gef. % H	Ber. % H
0,1485	0,0718	0,0394	13,18	12,59	2,97	3,42
0,1284	0,0616	0,0362	13,05		3,16	

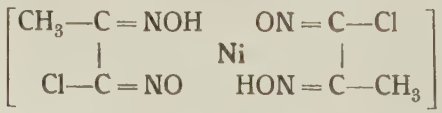
N-Bestimmung durch Verbrennung mit CuO.

Angew. Sbst.	Gef. ccm N_2	t°	p red.	Gef. % N	Ber. % N
7,233	0,439	23	753	6,92	7,32

Die gefundenen Analysenwerte stimmen nur annähernd auf eine Verbindung mit $^1/_2$ Mol Wasser. Der Wassergehalt konnte aber nicht genau festgestellt werden, da sich die Substanz beim Versuch, sie in der Fischerpistole über P_2O_5 zu entwässern, zersetzt.

4. Verbindungen des Chlormethylglyoxims mit Nickel.

Aus dem von Sandmeyer (20) dargestellten Chlormethylglyoxim (2 Mol) entsteht mit wasserfreiem Nickelchlorid (17), (18), (11), (1 Mol) in alkoholischer Lösung beim Zufügen einer alkoholischen Ammoniaklösung ein leuchtend roter Niederschlag, dem analog zum Nickeldimethylglyoxim die Formel:



zukommt.

Man muß die Ammoniaklösung sehr vorsichtig zufügen und einen Ueberschuß vermeiden, da sonst ein bräunlich gefärbter Niederschlag mit dem roten zugleich ausfällt. Die rote Verbindung wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im

Trockenschrank bei 90—100° getrocknet. Die trockene Substanz hat eine dem Nickeldimethylglyoxim sehr ähnliche Farbe. Die Verbindung ist sehr beständig; in den üblichen Lösungsmitteln ist sie z. T. völlig unlöslich (Wasser, Alkohol, Aceton, Aether), z. T. nur sehr schwer löslich (Benzol, Toluol, Essigester). Von verdünnten Säuren wird sie langsam, von concentrierten augenblicklich zersetzt, nach der Gleichung:

$$\begin{bmatrix} CH_3—C=NOH & ON=C—CH_3 \\ | & Ni \quad | \\ Cl—C=NO & HON=C—Cl \end{bmatrix} + 2\,HCl = NiCl_2 + 2\begin{bmatrix} Cl—C=NOH \\ | \\ CH_3—C=NOH \end{bmatrix}$$

Ni- und Cl-Bestimmungen ergaben aber erheblich von der Theorie abweichende Werte; wahrscheinlich ist bei der Fällung mit Ammoniak doch eine geringe Menge des bräunlichen Niederschlages mit ausgefallen, sodaß ein Gemisch beider Substanzen vorliegt.

Ni-Bestimmung durch Zersetzen mit Salpetersäure, Fällen mit Kalilauge und Bromwasser und Glühen zu NiO.

Angew. Sbst.	Gef. NiO	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,0724	0,0167	18,12	19,19
0,0818	0,0191	18,35	

Cl-Bestimmung durch Zersetzen mit Salpetersäure und Fällen des Chlors als AgCl.

Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl	Ber. % Cl
0,1304	0,1009	19,14	23,20

Aus der roten Verbindung entsteht beim Behandeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter Aufnahme von 2 Mol des Gases eine grüne kristallisierte Verbindung nach der Gleichung:

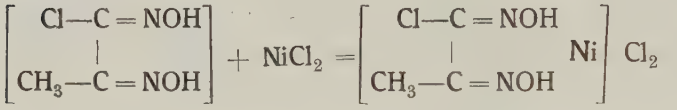
$$\underset{\text{rot}}{\begin{bmatrix} Cl—C=NOH & ON=C—CH_3 \\ | & Ni \quad | \\ CH_3—C=NO & HON=C—Cl \end{bmatrix}} + 2\,HCl = \underset{\text{grün}}{\begin{bmatrix} Cl—C=NOH \\ | \quad Ni \\ CH_3—C=NOH \end{bmatrix}Cl_2}$$

$$\begin{bmatrix} Cl—C=NOH \\ | \\ CH_3—C=NOH \end{bmatrix}$$

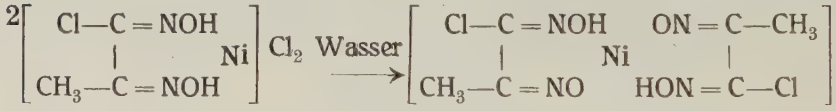
Ebenso bildet sie sich, wenn man in die aetherische Suspension der roten Verbindung Salzsäuregas einleitet.

Angew.Sbst.	Aufg.HCl	Gef. % HCl	Ber. % HCl	Gef.Mol HCl	Ber.Mol HCl
0,0735	0,0164	22,31	23,86	1,87	2
0,1059	0,0261	24,65		2,23	

Man kann diese grüne Substanz auch aus den Komponenten darstellen, indem man 1 Mol wasserfreies Nickelchlorid mit 1 Mol Chlormethylglyoxim in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad kocht, gemäß der Reaktion:



Diese Verbindung ist äußerst zersetzlich; an Zimmerluft färbt sie sich momentan rot, wobei die Reaktion

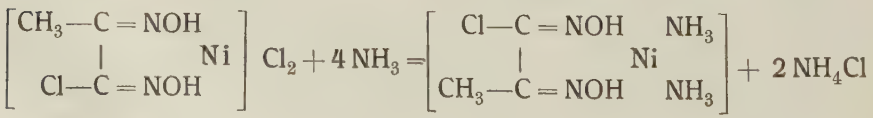


stattfindet.

Nickel- und Chlorbestimmungen wurden in derselben Weise wie bei der roten Verbindung ausgeführt.

Angew. Sbst.	Gef. NiO	Gef. % Ni	Ber. % Ni
0,1589	0,0381	18,84	22,05
Angew. Sbst.	Gef. AgCl	Gef. % Cl	Ber. % Cl
0,1242	0,1787	35,6	39,99

Lagert man Ammoniak an die grüne Verbindung an, so färbt sie sich schön orangerot; sie nimmt ungefähr 4 Mol auf nach der Gleichung:



Angew.Sbst.	Aufg. NH_3	Gef. % NH_3	Ber. % NH_3	Gef. Mol NH_3	Ber. Mol NH_3
0,1456	0,0419	28,78	25,6	4,496	4

Die Umsetzung mit Chlormethylglyoxim verliefen alle in nicht sehr glatter Reaktion. Wenn auch Verlauf der Versuche und Analysenzahlen angenähert für die beschriebenen Verbindungen sprechen, so kommt diesen Ergebnissen doch nur bedingte Genauigkeit zu.

C. Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung ist angestellt worden, um auf experimentellem Wege zu ergründen, warum das Co^{II} sich dem Diacetyldioxim gegenüber so typisch anders verhält als das Ni^{II}.

Zu diesem Zweck war es zunächst wichtig, einen eindeutigen Beweis für die Konstitution der von F. Feigl und H. Rubinstein entdeckten grünen Verbindung $(DH_2)_2CoCl_2$ zu erbringen, die bisher als das Salz der hypothetischen Base DHCoHD angesehen wurde.

Es ergab sich, daß unter geeigneten Bedingungen eine diesem Feigl'schen Salz isomere, rote Verbindung erhalten werden kann. Abgesehen von der Farbe unterscheiden sich diese beiden isomeren Substanzen weitgehend in ihren chemischen Eigenschaften. So stellt zunächst die rote Verbindung ein instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung der grünen aus ihren Komponenten $CoCl_2$ und DH_2 dar. Beim Liegen an feuchter Luft oder durch kleinste Mengen Wasser lagert sich die rote in die grüne Verbindung um. In acetoniger Lösung dissoziiert die rote Verbindung in ihre Komponenten, sodaß in acetoniger Lösung das Gleichgewicht

$$CoCl_2 + 2\,DH_2 \rightleftarrows \begin{bmatrix} DH_2\,Co\,H_2D \end{bmatrix} \begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{bmatrix} Cl \\ DH_2\,Co\,H_2D \\ Cl \end{bmatrix}$$

blau rot stabiles grünes Endprodukt,

vorliegt. Die grüne Verbindung ist gegen Aceton vollkommen stabil.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der beiden Verbindungen gegen conc. Schwefelsäure. Die grüne wird von diesem Agens unter Bildung einer grünen Lösung ohne Zersetzung aufgenommen, die rote bildet mit ihm unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine tiefrote Lösung. Aus diesem Befunde wurde

geschlossen, daß in der grünen Substanz das Kobalt sicher die Koordinationszahl sechs hat und daß das Chlor in ihr komplex gebunden ist, daß ihr also die Konstitution

$$\left[\begin{matrix} Cl \\ DH_2\,Co\,H_2D \\ Cl \end{matrix}\right]$$

zukommt. In der roten Substanz verhält sich das Chlor wie ionogen gebundenes Halogen; dem Kobalt kommt in ihr also wahrscheinlich die Koordinationszahl vier zu, ihre Konstitution wird zu

$$\left[DH_2\,Co\,H_2D\right]\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

angenommen. Es bleibt aber immerhin noch die Möglichkeit offen, daß sich die rote von der grünen Verbindung nur dadurch unterscheidet, daß das Halogen in ihr auch komplex aber in Cis-Stellung gebunden ist.

In der grünen Verbindung ist das Halogen in Transstellung gebunden. Das geht zunächst aus den negativ verlaufenen Versuchen hervor, das Halogen durch mehrbasische Säuren zu ersetzen, weiterhin aus dem Verhalten des dem Feigl'schen Chlorid entsprechenden Bromids gegen Aethylendiamin. Es zeigte sich nämlich, daß in dem Bromid nur 1 Atom Brom pro Molekül des Salzes durch Aethylendiamin ersetzt werden kann, derart, daß das Aethylendiamin gleichzeitig in zwei Moleküle des Feigl'schen Salzes eingreift und als Brücke zwischen zwei Molekülen dient. Wären die Halogenatome in den Feigl'schen Verbindungen in Cis-Stellung, so hätte pro Molekül Salz ein Molekül en in den Komplex eintreten müssen.

Die Unmöglichkeit, eine dem $Ni(DH)_2$ entsprechende Verbindung des Co herzustellen, wird somit darauf zurückgeführt, daß das Co dem DH_2 gegenüber das Bestreben hat, nur koordinativ sechswertig aufzutreten.

Versuche, die dem Feigl'schen Chlorid entsprechende Base herzustellen, verliefen nicht eindeutig.

Zur Entscheidung der Frage nach der Konstitution des von F. Paneth und E. Thilo beschriebenen blauen Chlorids des $Ni(DH)_2$ wurde systematisch das Verhalten des $Ni(DH)_2$ gegen Säuren untersucht.

Es ergab sich dabei, daß glatte Anlagerung der Säure an die schwache Anhydrobase Nickeldiacetyldioxim nach dem Schema:

$$\underset{\text{rot}}{DHNiHD} + 2HX \qquad \underset{\text{blau}}{(DH_2NiH_2D)X_2}$$

nur mit Säuren erfolgt, deren Dissoziationskonstante gleich oder größer als $5 \cdot 10^{-2}$ ist. Ein neutrales Sulfat des $Ni(DH)_2$ war also darum nicht zu erhalten, weil das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure nur eine Dissoziationskonstante von $2 : 10^{-2}$ hat.

Aus der Tatsache, daß die Salze $(DH_2)_2NiX_2$ mit abnehmender Stärke der Säure instabil werden, wird nach den von W. Biltz, F. Ephraim und A. Hantzsch gefundenen Gesetzmäßigkeiten geschlossen, daß die blauen Anlagerungsverbindungen von Säuren an das $Ni(DH)_2$ echte Salze im Sinne von Hantzsch sind, ihnen also die Konstitution

$$(DH_2NiH_2D)X_2$$

mit dem Säurerest in der äußeren Sphäre und koordinativ vierwertigem Nickel zukommt.

Weiterhin zeigte sich, daß aus den blauen Anlagerungsverbindungen leicht grüne Salze entstehen, die nur noch ein Molekül DH_2 im Komplex enthalten. Aehnliche grüne Verbindungen werden auch noch mit Säuren erhalten, die so schwach sind, daß sie keine blauen Salze mehr bilden. Diese grünen Substanzen treten mit keinem, einem oder zwei Molekülen Kristallwasser auf. Ein ssystematischer Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Stärke der salzbildenden Säure ließ sich aber nicht erkennen.

Das Verhalten der blauen und grünen Substanzen gegen NH_3 wurde untersucht und dabei vollkommene Analogie zu dem Verhalten der von Paneth und Thilo beschriebenen entsprechenden Chloride festgestellt.

Die blauen Substanzen reagieren nach dem Schema:

$$(DH_2NiH_2D)X_2 + 2\,NH_3 \rightarrow DHNiHD + 2\,NH_4X$$

die grünen nach:

$$DH_2NiX_2\,n\,H_2O + 4\,NH_3 \longrightarrow DNi(NH_3)_2 + 2\,NH_4X + n\,H_2O$$

Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Nickels findet bei diesen Reaktionen nicht statt.

Es ergibt sich daraus, daß das Ni dem DH_2 gegenüber nicht das Bestreben hat, koordinativ sechswertig aufzutreten, sondern

schon koordinativ vierwertig stabile Verbindungen mit DH_2 gibt. Damit ist dann die besondere Stabilität des $Ni(DH)_2$ im Vergleich mit entsprechenden Verbindungen des Co und Cu erklärt.

Es wird gezeigt, daß im Gegensatz zum Nickel — wie schon Paneth und Thilo für das Chlorid fanden — das

$$DHCuHD$$

kenie Säuren mehr anlagert, sondern unter allen Umständen mit Säuren in Verbindungen von der Zusammensetzung

$$DH_2CuX_2$$

übergeht.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht wiederum die schon mehrfach bestätigte Regel hervor, daß die Anlagerungstendenz von DH_2 an die zweiwertigen Salze des Co, Ni und Cu in der Reihenfolge

$$Co \longrightarrow Ni \longrightarrow Cu$$

abnimmt.

Schließlich wird noch gezeigt, daß durch Einführung eines Cl-Atoms anstelle je einer Methylgruppe in den beiden Dioxim-Molekülen des $Ni(DH)_2$ die Basizität dieser an und für sich schon schwachen Base so stark verringert wird, daß das Nickelchlormethylglyoxim

$$\begin{bmatrix} H_3C-C=NO & & ON=C-CH_3 \\ \quad | & Ni & \quad | \\ Cl-C=NOH & & HON=C-Cl \end{bmatrix}$$

keine Säure mehr anlagert, sondern unter Abspaltung eines Moleküls DH_2 in eine grüne Verbindung von der Susammensetzung

$$\begin{bmatrix} CH_3-C=NOH \\ \quad | \quad Ni \\ Cl-C=NOH \end{bmatrix} Cl_2$$

übergeht. Das Nickelchlormethylglyoxim verhält sich also analog dem Kupferdimethylglyoxim, oder so, wie das Nickeldimethylglyoxim gegen schwache Säuren.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom November 1928 bis Dezember 1930 ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Erich Thilo für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine fördernde Unterstützung aufrichtigst danken.

Zu Dank bin ich ferner der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verpflichtet, die die Mittel zu dieser Arbeit gewährt hat.

Literatur.

1. Die beiden ersten Arbeiten dieser Reihe vgl.
   F. Paneth und E. Thilo: Z. f. anorg. u. allg. Ch. 147, 196, 1925 und Dissertation E. Thilo Berlin 1925.
   E. Thilo und K. Friedrich: Ber. 62, 2990, 1929 und Dissertation K. Friedrich 1930.
2. L. Tschugaeff: Ber. 38. 2520. 1905.
   Z. a. Ch. 46, 144, 1905.
3. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 51. II. 213. 1921.
4. F. Feigl und H. Rubinstein: Ann. 433, 183. 1923.
5. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 56, 701. 1926.
6. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 56. 708. 1926.
7. J. V. Dubsky und Fr. Brychta: Coll. I. Nr. 3. 1929 des trav. chim. d. Tschécoslovaquie C. 29. II. 549.
8. W. Hieber und F. Leutert: Ber. 60. 2296 u. 2310. 1927.
9. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 60, 49. 1930.
10. P. Pfeiffer und J. Richarz: Ber. 61, 103. 1928.
    P. Pfeiffer und H. Buchholz: J. pr. Ch. (2). 232, 133. 1930.
    P. Pfeiffer: Ber. 63. 1811. 1930.
11. W. Hieber und F. Leutert: Ber. 62, 1839. 1929; (siehe in diesem Zusammenhang auch die unter (9) angegebene Arbeit von Ponzio.)
12. J. V. Dubsky und M. Kuraš: Publ. fac. sciences Univ. Masaryk. 1929. Nr. 114. C. 30. II. 554.
13. A. Hantzsch u. H. Carlsohn: Z. anorg. allg. Ch, 160, 5, 1927.
14. A. Hantzsch u. W. Voigt: Ber. 62. 975. 1929.
15. F. Ephraim: Ber. 51, 707. 1918.
16. W. Biltz: Z. anorg. Ch. 130, 93. 1913.
17. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 51. II, 213. 1921. C. 22, I. 256.
18. G. Ponzio und F. Baldracco: Gaz. chim. Ital. 60. 415. 1930. C. 30, II 2250.
19. G. Ponzio: Gaz. chim. Ital. 52. II. 145. 1922.
20. L. Sandmeyer: Ber. 20. I. 639.

Lebenslauf.

Ich, Hanna Heilborn, Diss., bin am 21. Oktober 1897 als Tochter des stellvertretenden Direktors der A. E. G. Dr. phil. Ernst Heilborn in Berlin-Charlottenburg geboren.

Von Oktober 1903—1913 besuchte ich das Privat-Lyceum von Frl. Ida Klockow, Charlottenburg, daran anschließend die Sprengelsche Frauenschule und danach das Socialpädagogische Seminar von Frl. von Gierke im Jugendheim Charlottenburg, das ich nach abgelegter staatlicher Prüfung im Jahre 1916 verließ. Dann war ich längere Zeit im socialen Beruf tätig, bis ich mich im Privatunterricht auf das Abiturientenexamen vorbereitete, das ich im September 1922 an der staatlichen Elisabeth-Schule ablegte.

Im Oktober 1922 wurde ich an der Technischen Hochschule Charlottenburg immatrikuliert, wo ich zunächst 1 Semester Elektrotechnik studierte, im nächsten Semester aber zur Abteilung für Stoffwirtschaft überging. Im Sommer 1923 war ich einen Monat lang als Werkstudentin bei der A. E. G. tätig.

Seit Oktober 1923 war ich bei der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert, wo ich Chemie studierte. Im November 1924 legte ich die Latein-Prüfung am Falk-Realgymnasium ab. Im November 1926 bestand ich das 1. Verbandsexamen, im Mai 1928 den 1. Teil und im Oktober 1928 den 2. Teil des 2. Verbandsexamens. Am 23. Juli 1931 habe ich mein Studium mit der Doktor-Prüfung abgeschlossen.

Ich besuchte die Uebungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bergmann, Bodenstein, Drawe, Fischer, Freundlich, Hertwig, Kock, Koehler, Kurlbaum, Jolles, Leuchs, E. Meyer, F. Meyer, Paneth, H. Pringsheim, P. Pringsheim, Reichel, Riebensahm, Rothe, Schlenk, Schmidt, Stavenhagen, Steudel, Thoms, Tiede.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.